

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia Instituut

Füüsika Instituut

Jörgen Metsik

Gaasifaasilisel polümerisatsioonis valmistatud kõrge juhtivusega polü(3,4-etüleendioksütiofeeni) kilede kasv ja stabiilsus

Magistritöö

Juhendajad: dots. Uno Mäeorg

dr. Martin Timusk

Tartu 2013

Sisukord

Töös kasutatud lühendid.....	3
1. Sissejuhatus	4
2. Kirjanduse ülevaade	5
2.1. <i>Elektrit juhtivad polümeerid</i>	5
2.2. <i>PEDOT, selle rakendused ja valmistamine</i>	6
2.3. <i>PEDOTi valmistamine gaasifaasist pärineva monomeeri meetodil</i>	8
2.4. <i>PEDOTi stabiilsus</i>	17
3. Eksperimentaalne osa.....	19
3.1. <i>Reaktsioonikamber</i>	19
3.2. <i>Substraatide valmistamine</i>	20
3.3. <i>PEDOTi kilede valmistamine</i>	20
3.4. <i>Kilede omaduste mõõtmised</i>	22
3.5. <i>PEDOTi kilede vananemiskatsed</i>	23
4. Tulemuste analüüs	24
4.1. <i>Reaktsioonitemperatuuri ja -aja varieerimise mõju</i>	24
4.2. <i>Niiskuse ning lahuse kontsentratsiooni mõju PEDOTi kasvule</i>	28
4.3. <i>Metanooliga pesemise mõju PEDOTi kiledele</i>	31
4.4. <i>Vananemise mõju PEDOTi kiledele</i>	32
5. Kokkuvõte	34
6. Summary	35
7. Tänuavaldused	36
8. Kasutatud kirjandus	37
Lisa 1.....	41
Lisa 2.....	42

Töös kasutatud lühendid

AFM	aatomjõumikroskoop
EDOT	3,4-etüleendioksütiofeen
Fe(OTs) ₃	raud(III) <i>p</i> -tolueensulfonaat
FTIR	Fourier teisendusega infrapunaspektroskoopia
ITO	indium-tinaoksiid
oCVD	oksüdatiivne keemiline aurufaassadestus
PEDOT	polü(3,4-etüleendioksütiofeen)
PEG	polüetüleenglükool
PPG	polüpropüleenglükool
PSS	polüstüreensulfonaat
QCM	kvartskristall-mikrokaal
RH	suhteline niiskus
TEOS	tetraetüülortosilikaat
UV	ultraviolet
VPP	polümerisatsiooni meetod, milles monomeer pärineb gaasifaasist
VVPP	vaakumis läbiviidav VPP
XPS	röntgenfotoelektronspektroskoopia
XRD	röntgendifraktsioon

1. Sissejuhatus

Läbipaistvad elektroodid on olulised komponendid paljudes seadmetes. Tüüpilise läbipaistvate elektroodide materjalina kasutatakse ITOt, ent antud materjali puudusteks on indiumi varude piiratud kättesaadavuse mõju hinnale, kehv mehaaniline painutatavus ja harilikult ITO valmistamiseks kasutatavad kõrged temperatuurid [1]. ITO puudused tingivad vajaduse alternatiivsete materjalide otsinguks. Üheks võimalikuks alternatiiviks on juhtivate polümeeride kasutamine. PEDOT paistab silma nii kõrge juhtivuse, hea läbipaistvuse kui ka märkimisväärse stabiilsuse poolest [2].

PEDOTi kasutamiseks võimalikes rakendustes peab polümeer omama vastava rakenduse jaoks optimaalseid omadusi. Antud töö eesmärkideks oli uurida alus-inhibeeritud VPP kasvutingimuste mõju moodustuva PEDOTi kile paksusele, optilisele läbilaskvusele, pindtakistusele ja erijuhtivusele. Kasvava PEDOTi takistuse jälgimiseks VPP protsessi vältel rakendati ühtlasi uutset meetodit, mis võimaldab omandada täiendavat informatsiooni polümeeri kasvu ning pesemise mõjude kohta polümeeri kilede struktuurile.

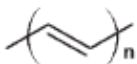
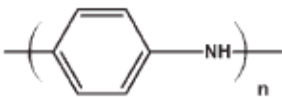
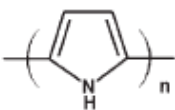
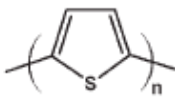
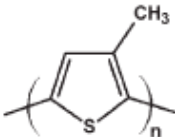
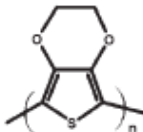
Juhtivate polümeeride praktiliseks kasutamiseks on sageli vajalik juhtivate omaduste maksimaalne stabiilsus ajas. Käesoleva magistritöö raames uuriti seetõttu ka alus-inhibeeritud VPP meetodil valmistatud PEDOTi kilede vananemist erinevates gaasikeskkondades.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Elektrit juhtivad polümeerid

Polümeeri juhtivuse tagamiseks peab polümeeri skeletis esinema konjugeeritud süsteem. Täiendavalt on π -elektronide liikuvuse võimaldamiseks vajalik „dopeerimine”, mille käigus polümeeri kas oksüdeeritakse või redutseeritakse. Hea juhtivuse saavutamiseks peavad molekulid paiknema korrapäraselt ja olema tihedalt pakitud. Juhtivust on võimalik kontrollida nii keemilise modifitseerimisega, erinevate dopantide kasutamisega, dopeerituse määraga kui ka erinevate polümeeride komposiitide valmistamisega [3].

Näiteid juhtivatest polümeeridest esitab tabel 1.

Nimetus	Struktuur
Polüatsetüleen	
Polüaniliin	
Polüpürrool	
Polütiofeen	
Polü(3-metüültiofeen)	
PEDOT	

Tabel 1. Näited juhtivatest polümeeridest dopeerimata olekus [4].

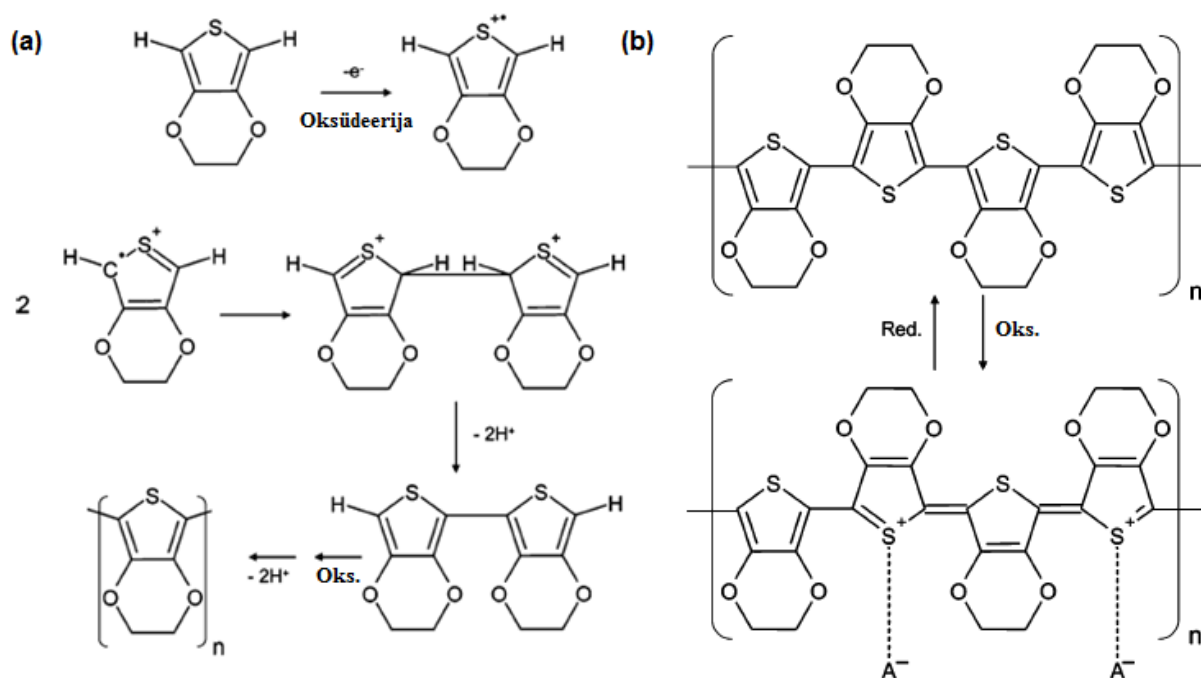
Pärast 1977. a. avaldatud revolutsioonilisi töid polümeersete orgaaniliste juhtide alal, mille eest pälvisid H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid ja A. J. Heeger 2000. a. ka Nobeli preemia, on antud valdkonnas toimunud märkimisväärselt kiire areng. Polüatsetüleen osalise oksüdeerimisega halogeenide või arseenpentafluoriidi poolt saavutati dopeerimine ning sellega ka fundamentaalne läbimurre juhtivate polümeeride valmistamisel. Dopeeritud polüatsetüleen võib omada väga kõrget erijuhtivust, ent on kahjuks siiski mõnede omaduste (nt. kiire degradatsioon õhu käes) tõttu kaubanduslikuks kasutuseks sobimatu. Seetõttu on keskendutud katsetele sünteesida juhtivaid polümeere, mis omaksid nii kõrget juhtivust, head töödeldavust kui ka pikaajalist stabiilsust konkreetse rakenduse töötingimustes. Lootustandvamateks kandidaatideks peetakse polüaniliine, polüpürroole ja polütiofeene [5].

2.2. PEDOT, selle rakendused ja valmistamine

Polütiofeeni lahustumatusest tekkivate probleemide vältimiseks on üritatud kasutada asendusrühmi sisaldavaid derivaate. PEDOT töötati esialgselt välja eksperimentide käigus lahustuva juhtiva polümeeri saamiseks, milles ei leidu ebasoovitavaid α,β - ja β,α -ühendusi polümeeri ahelas. Kuigi kahjuks osutus PEDOT mittelahustuvaks, omas saadud polümeer märkimisväärsed omadusi, sealhulgas kõrget erijuhtivust (300 S/cm), head läbipaistvust õhukestes oksüdeeritud kiledes ning väga kõrget stabiilsust oksüdeeritud olekus [2].

Juhtivad polümeerid pakuvad potentsiaalselt läbipaistvate elektroodide valmistamisel ITOt asendavate materjalidena alternatiivi süsiniknanotorudele, grafeenile, õhukestele metallidele ja metalltraatide võrkudele [6]. PEDOT on leidnud mitmeid rakendusi, mis on seotud nii ITO asendamisega kui ka muude valdkondadega: PEDOTit on kasutatud polümeerdispergeeritud vedelkristallseadmetes [7], orgaanilistes valgusdiodides [8], superkondensaatorites [9], transistorides [10-11], trükitud patareides [12], elektrokroomsetes peeglites [13], päikesepatareides [6], gaasisensorites [14] ja biosensorites [15].

Arvatakse, et PEDOTi kasv oksüdeeriva polümerisatsiooni teel algab monomeeri oksüdatsiooniga, mille käigus moodustub radikaaliline katioon (*joonis 1a*). Kahe sellise radikaali liitumise ning järgneva deprotoneerumise käigus moodustub neutraalne dimeer. Dimeer võib omakorda anda radikaalilise katiooni, mille edasistel reaktsioonidel teiste radikaaliliste katioonidega tekivad pikemad ahelad. Oligomeere on konjugeeritud ahela pikenemise tõttu lihtsam oksüdeerida kui monomeere, mistõttu nende kasv on kiirem. Neutraalset PEDOTi ahelat on võimalik veelgi oksüdeerida elektronide eemaldamisega, mille käigus moodustub polümeeri dopeeritud juhtiv vorm (*joonis 1b*) [16].



Joonis 1. a) kujutab polümeeri moodustumise mehhanismi ja b) näitab polümeeri neutraalset (ülemine) ja oksüdatiivselt dopeeritud (alumine) vormi, milles A^- tähistab oksüdeerijast pärinevaid anioone [16].

PEDOTi valmistamiseks saab kasutada erinevaid meetodeid nagu „mürg” keemiline oksüdatsioon, elektrokeemiline polümerisatsioon, VPP, mille puhul monomeer pärineb gaasifaasist [17] ja oCVD, mille puhul nii monomeer kui ka oksüdeerija pärinevad gaasifaasist [16].

Sageli kasutatakse polümeeri sünteesi „märja” keemilise oksüdatsiooni teel, millele järgneb kile valmistamine saadud suspensioonist. Kuigi PEDOT on vees lahustumatu, aitab polüstüreenisulfonaadi (PSS) juuresolek lahuses saada stabiilset suspensiooni, mis on sobilik kilede valmistamiseks. Rakendatud on ka monomeeri, oksüdeerija ja polümerisatsiooni inhibeeriva aluse (imidasooli) kokku segamist lahuses ning antud segu kandmist substraadile, millele järgneb polümerisatsiooni initsieerimine kuumutamise teel. Paraku ei ole lihtne saada sellise meetodiga reprodutseeritavate omadustega homogeenseid kilesid [17].

Elektrokeemilise polümerisatsiooni korral moodustub polümeeri kiht ainult juhtivale pinnale ning suurte pindade katmine võib olla problemaatiline. VPP käigus kaetakse substraat oksüdeerijaga, mis toimib ühtlasi ka dopandina, ja asetatakse substraat monomeeri aure sisaldavasse polümerisatsioonikambrisse. Õigetes tingimustes kondenseerub monomeer substraadi pinnale ja polümeriseerub, tekitades homogeense ja kõrge juhtivusega kihi [18].

2.3. PEDOTi valmistamine gaasifaasist pärineva monomeeri meetodil

Kim jt. kirjeldasid 2003. a. VPP meetodi kasutamist õhukeste PEDOTi kilede saamiseks [19]. 1–5% FeCl_3 heksahüdraadi metanool-lahus kanti plastiksubstraatidele (nt. sukelduspindamise abil), kuivatati 3 min 40 °C juures ning viidi seejärel teatud ajaks (15 s kuni 30 min) reaktsioonikambrisse. Pärast polümerisatsiooni pesti kilet korduvalt metanooliga ning kuivatati 3 min 70 °C juures õhus. Kontsentratsiooni, reaktsioonitemperatuuri ja -aja kontrollimine võimaldas valmistada kindla paksusega (15 nm kuni 300 nm) PEDOTi kilesid. Paksemate kilede saamiseks oli vajalik mitmekihiliste struktuuride valmistamine eelpoolmainitud protsessi kordamisega. 20 kuni 100 nm paksuste kilede erijuhtivused jäid 1 S/cm piirkonda, ent üle 400 nm paksuste kilede puhul ületasid erijuhtivused 100 S/cm. Erijuhtivused sõltusid ka polümerisatsioonitemperatuurist ning lahuse substraadile kandmise viisist. AFMi abil saadud kujutised näitasid, et VPP PEDOT omab võrreldes PEDOT:PSSiga ühtlasemat, väiksema poorsusega ning kompaktsemat morfoloogiat. Kõrgemal temperatuuril (60 °C) valmistatud VPP PEDOTi kile puhul täheldati AFMi kujutistel ka kristallilist mikrostruktuuri. Kiled omasid head läbipaistvust (läbilaskvus kuni 95%) õhemate (alla 40 nm) polümeeri kihtide puhul. Samas oli õhemate, 20–40 nm paksuste, kilede pindtakistus veel üsna kõrge – 10^4 – 10^6 Ω /ruut. Paksemate kilede puhul saavutati aga ka madalaid pindtakistusi mis langesid kuni väärtuseni 200 Ω /ruut 600 nm paksuse puhul.

2004.-2005. a. avaldatud artiklites demonstreerisid Winther-Jensen jt. versiooni VPP meetodist, milles oksüdeerijana kasutati raud(III)sulfonaate [20-22]. Pakuti välja, et FeCl_3 oksüdeerijana kasutades esinev polümeeri kilede ebahomogeenne teraline struktuur, mis on tingitud FeCl_3 kristallumisest solvendi aurumise järel ning vastava struktuuri ülekandumisest kasvavale polümeerile, avaldab kilede omadustele ebasoovitavat mõju [21]. Seda aitab vältida FeCl_3 asendamine raud(III)sulfonaatidega, mis ei kristalliseeru nii kergesti ja on suutelised andma ühtlast kilet. Kasutades VPP protsessi varianti, milles oksüdeerijaks oli $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ning oksüdeerija alkohol-lahusele oli lisatud püridiini (moolsuhtes oksüdeerijaga 1:2), saavutati 1000 S/cm ületavad erijuhtivused [20,22]. Autorid näitasid, et happelises keskkonnas toimub kõrvalreaktsioonina mittejuhtiva, konjugeerimata ahelaid sisaldava polümeerse materjali moodustumine, mis ei ole oksüdeeritav kõrge juhtivusega PEDOTiks [20]. Arvatavasti toimus happelises keskkonnas ka dioksaanitsükli avanemine, millele viitas FTIR spektris ilmnenuid hüdroksüül- ja karbonüülrühmade olemasolu. Nende reaktsioonide vältimiseks lisatigi kasutatud alus-inhibeeritud VPP versioonis oksüdeerija lahusele nõrka alust: püridiini. On võimalik kasutada ka teisi aluseid, ent need peaksid olema keemistemperatuuriga alla 200 °C (polümerisatsiooniks sobiliku kontsentratsiooni

püstitumiseks kasutatakse aluse aurumist), ei tohiks soodustada kristallide moodustumist oksüdeerija lahuses (kristallisatsioon kaasneb sageli N-H sidemeid sisaldava aluse komplekseerumisel rauaga) ning peaksid olema piisavalt aluselised [22].

On uuritud ka PEDOTi juhtivuse sõltuvust polümeeri struktuurist. Winther-Jensen jt. näitasid, et ioonvahetus ei mõjuta VPP PEDOTi erijuhtivust: $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ abil valmistatud PEDOT omas ka pärast *p*-tolueensulfonaadi ionide vahetust kloriidioonide vastu erijuhtivust üle 900 S/cm ning FeCl_3 abil valmistatud polümeeri erijuhtivus jäi alla 20 S/cm ka pärast kloriidioonide vahetust *p*-tolueensulfonaadi ionide vastu [23]. See näitab, et erijuhtivus ei sõltu vastasioonist, kuid võib sõltuda polümerisatsioonil kasutatava raua soola korrastavast efektist moodustuva polümeerile. Ühtlasi tuvastasid autorid, et π -pakendumine ei ole peamine VPP meetodil valmistatud PEDOTi kõrge juhtivuse põhjustaja, sest temperatuuril $\sim 140^\circ\text{C}$ toimuva pöörduva faasisiirde käigus kadus XRD mõõtmiste järgi π -pakendumise kaugkorrapära, ent polümeeri juhtivus langes isegi kõrge erijuhtivusega $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ -st valmistatud PEDOTi puhul ainult mõned korrad. Need tulemused ei kinnita levinud arusaama, mille järgi määravad polümeeri juhtivuse olulisel määral π -pakendumise tõttu tekkivad „metallilised” domeenid.

Pinnatöötlusmeetodite abil on suudetud parandada polümeeri adhesiooni pinnale. Oksüdeeritud räniplaatidele valmistati amino-funktsionaliseeritud alküülsilaanide (N-(2-aminoetüül)-aminopropüültrimetoksüsilaani ja (3-trimetoksüsilüülpropüül)dietüleenetriamiini) monokihid, millele sünteesiti VPP meetodil oksüdeerijana FeCl_3 kasutades PEDOTi kile [24]. Erinevalt puhtast SiO_2 pinnast saavutati funktsionaliseeritud pindade ühtlane katmine oksüdeerijaga, sest aminorühmad käituvad Fe^{3+} suhtes ligandidena. Vastavalt oli ka funktsionaliseeritud SiO_2 pindadele valmistatud polümeeri ruutkeskmine karedus 3 nm, ent puhtale SiO_2 pinnale valmistatud sama paksusega PEDOTi ruutkeskmine karedus 11 nm. Selline pinnatöötlus võimaldas parandada olulisel määral PEDOTi kile adhesiooni aluspinnale: erinevalt funktsionaliseeritud pindadele valmistatud kiledest koorus puhtale SiO_2 -le valmistatud PEDOT metanooliga pesemisel kergesti maha ja ühtlasi eraldus kriimustatud pinnaga polümeer ka teibi abil kergesti SiO_2 aluspinnalt. Funktsionaliseeritud pinnale valmistatud PEDOTi erijuhtivuse väärtused olid ~ 500 S/cm, ent funktsionaliseerimata pinnale valmistatud PEDOTi erijuhtivus oli suurusjärgu võrra madalam. On arvatud, et polümeer seostub kovalentselt pinnale, kusjuures seostumine amiiniga võib toimuda happelises keskkonnas esineva kõrvalreaktsiooni – dioksaanitsükli avanemisega – seotult [25].

oCVD teel valmistatud polümeer omab märkimisväärselt paremat adhesiooni aluspinnale siis, kui aluspind sisaldab aromaatsaid rühmi [26]. Nii adhesiooni testimisel teibiga kui ka töötlusel ultraheliga vees ei kaasnunud delaminatsiooni, kui polümeer oli valmistatud aromaatsaid rühmi

sisaldavale polüetüleentereftalaadile, polüstüreenile, polükarbonaadile, polüetüleennaftalaadile, polüuretaanile ja polü(akrülonitriil-butadieen-stüreen)ile, ent delaminatsioon esines selliste aromaatsete rühmadeta polümeeride puhul nagu polüpropüleen, polüetüleen, polütetrafluoroetüleen ja PEG. Samuti oli võimalik suurendada PEDOTi kinnitumist substraadile, kattes selle aromaatsed rühmi sisaldava linkeriga: fenüültriklorosilaaniga töödeldud klaasil pidas PEDOT delamineerumata vastu 1 tund ultraheliga sonikeerimist vees, ent töötlemata klaasilt lagunes kiht 5 minuti jooksul. Ühtlasi ei olnud FTIR neeldumiste järgi otsustades polüstüreenile oCVD abil valmistatud PEDOTi korral võimalik lahustada polüstüreeni tetrahüdrofuraanis isegi tunnise töötamise järel, kuid lihtsalt polüstüreeniga kaetud PEDOTi pealt lahustus polüstüreen samas lahustis 5 s jooksul. Võimaliku seletusena pakuti välja radikaaliliste kationide teke aromaatsetest rühmadest oCVD tingimustes, mis võimaldavad kasvaval polümeeril kovalentselt seostuda aluspinnaga.

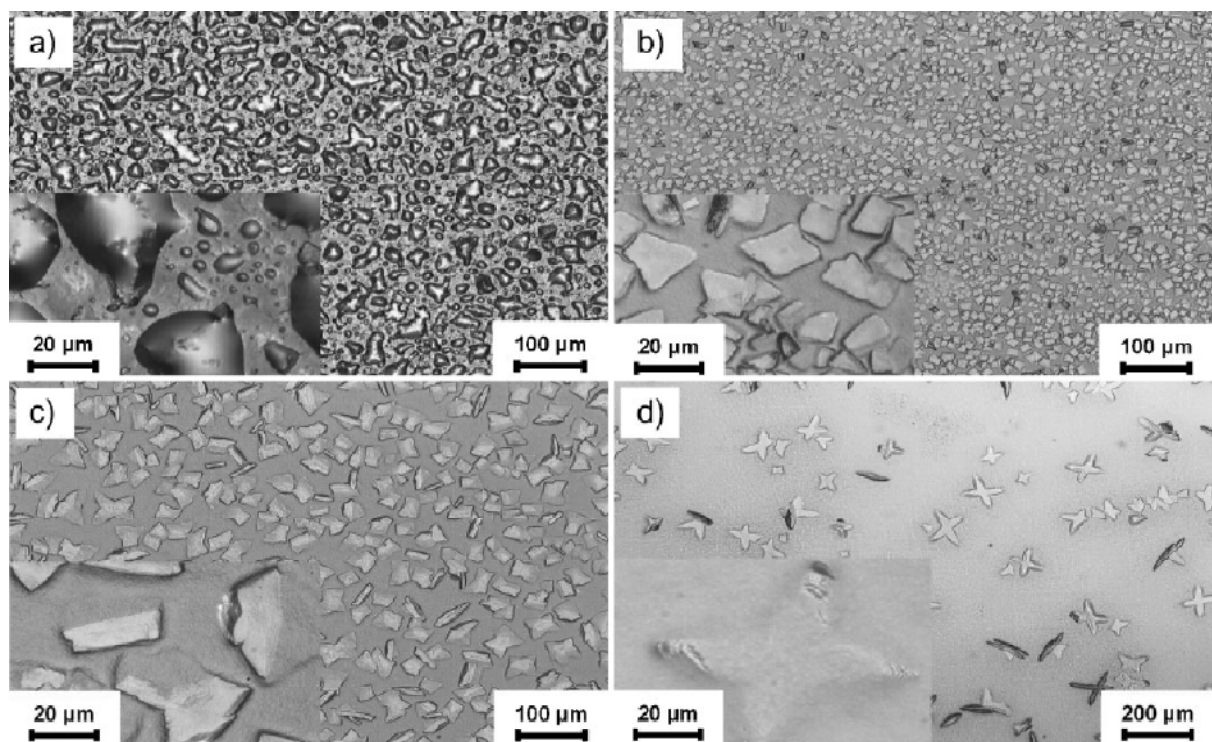
Püridiini mõju PEDOTi kasvule VPP meetodil uurisid Truong jt. [27]. Nii PEDOTi kilede pinnakaredus kui ka pindtakistus saavutasid miinimumi püridiini/ $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ moolsuhte 0,5 juures, mille juures omandas antud eksperimentide seerias maksimaalse väärtuse (350 S/cm) ka erijuhtivus. Suurem püridiini suhe oksüdeerijasse kahandas kile paksust ja vastavalt parandas optilist läbilaskvust. Püridiini mõju on seletatav pH tõstmisega, mistõttu muutub raskemaks Fe^{3+} redutseerumine Fe^{2+} ioniks. Samuti võis autorite väitel esineda püridiini koordineerumine rauaga. Autorid uurisid ka glütserooli lisamise mõju püridiini lisandiga (moolsuhe püridiin/ $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ oli 0,5) oksüdeerija lahusele: 5% glütserooli lisand lahuses parandas erijuhtivust kuni väärtuseni 500 S/cm, ent suuremate kontsentratsioonide puhul oli erijuhtivus madalam ning ühtlasi suurenes oluliselt ka pinnakaredus.

Ali jt. on väitnud, et polümerisatsioon toimub püridiin-inhibeeritud VPP käigus oksüdeerija kile sees [28]. Pakuti, et 80 °C juures toimuval polümerisatsioonil on oksüdeerija kile sellisel puhul avatud raamistik, mille sisse polümeer saab kasvada ja mis suunab kasvava polümeeri struktuuri. Kui skaneeriva elektronmikroskoobi abil määratud $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ kile paksus oli ~1,35 μm , siis pärast PEDOTi kasvatamist kilesse, suurenes paksus väärtuseni 1,37 μm , ent pestud PEDOTi kile paksus oli 110 nm.

Alus-inhibeeritud polümerisatsioonil püridiiniga valmistatud PEDOTi kilede puhul on saavutatud mõnedes uurimustes erijuhtivusi üle 2000 S/cm [7,29,30]. Kimi jt. väitel jõuti püridiin-inhibeeritud VPP abil oksüdeerijana $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ kasutades koguni kiledeni erijuhtivusega 4500 S/cm [29]. Hiljem on paraku kahtlustatud, et korrektse parandusteguri kasutamata jätmine nelipunktsondiga mõõdetud takistuste väärtuste arvutamisel pindtakistuseks võis olla viinud mainitud artiklis ebakorrektsete tulemusteni [31].

VPP käigus moodustuvate PEDOTi kilede juhtivuse parandamiseks on lisatud oksüdeerija lahusesse püridiini asemel ka madala molekulmassiga uretaane [32]. Diuretaandiooli (Sigma-Aldrichi poolt müüdud uretaan molekulmassiga 320 Da, mille täpne keemiline koostis oli avaldamata) abil on saadud PEDOTi kilesid kõrgema erijuhtivusega kui 1000 S/cm, ent diuretaandiooli ja PEGi koos kasutamisel isegi üle 1200 S/cm. Ühtlasi valmistati kilesid ka teisi uretaane (2-oksasolidinoon, 3-metüül-2-oksasolidinoon, N-etüüüuretaan, 2-hüdroksüetüül-N-metüülkarbamaat) rakendades, ent erijuhtivused ning juhtivuse kohta normaliseeritud läbilaskvused jäid nendel puhkudel madalamaks.

Teiseks laialdaselt levinud PEDOTi valmistamiseks kasutatavaks VPP variandiks alus-inhibeeritud VPP kõrval on meetod, milles oksüdeerija lahusele on lisatud PEG-PPG kopolümeeri. PEG-*ran*-PPG kasutamine võimaldas vältida $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ kristalliseerumist kõrgemate suhteliste õhuniiskuste korral [18]. Sellega suudeti saavutada defektivabam juhtiva polümeeri kiht laiemas niiskuste vahemikus: kui ilma kopolümeeri lisamata täheldasid autorid kristalliseerumise algust 46% RH juures, siis 15% PEG-*ran*-PPG lisandiga $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ lahusest valmistatud oksüdeerija kile ei kristalliseerunud isegi 62% RH juures. Kuigi kristalliseerumine toimus juhul, kui oksüdeerija kiled paigutati monomeeri aurudesse, kergemini kui EDOTi aurudega kokku puutumata oksüdeerija kilede puhul, vähendas siiski PEG-*ran*-PPG lisamine oluliselt selle protsessi ulatust (*joonis 2*). 5% kopolümeeri lisand andis olulise erijuhtivuse tõusu – ilma lisandita 47% RH juures valmistatud kiled juhtisid elektrit märkimisväärselt halvemini (84 ± 5 S/cm) võrreldes 5% kopolümeeri lisandiga lahusest 47% RH juures valmistatud kilega (528 ± 38 S/cm). Samas, edasine PEG-*ran*-PPG sisalduse suurendamine halvendas juhtivust. Samas artiklis käsitleti ka õhuniiskuse mõju. Kõrgeim erijuhtivus saavutati 5% PEG-*ran*-PPG kilede puhul 35% RH juures (761 ± 73 S/cm), ent nii kõrgem kui ka madalam niiskus tagas halvema erijuhtivuse, sest kõrgema RH korral tekkisid oksüdeerija kristalliseerumisest PEDOTi kilesse defektid ja madalama niiskuse korral ei tekkinud ühtlast PEDOTi kihti.



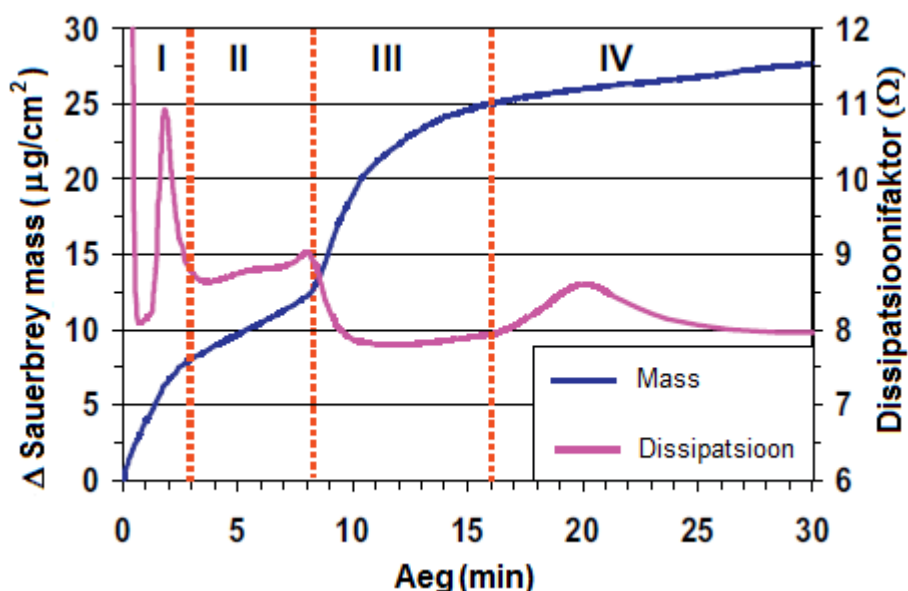
Joonis 2. Optilise mikroskoobi abil saadud pildid pesemata PEDOTi kiledest pärast polümerisatsiooni 47% RH juures temperatuuril 33 ± 1 °C 30 minuti jooksul. Kiled on valmistatud a) ilma PEG-ran-PPG lisandita, b) 5% PEG-ran-PPG lisandiga, c) 10% PEG-ran-PPG lisandiga ja d) 15% PEG-ran-PPG lisandiga [18].

Autorid, kes uurisid kopolümeeri mõju erineva RH puhul saadud PEDOTi kasvule, näitasid ka, et ilma vee juuresolekuta PEDOT $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ kihis VVPP käigus ei moodustu [17]. Seetõttu pakuti välja, et veeauru rolliks on polümerisatsiooniks vajalik deprotoneerimine.

Lisaks kristalliseerumise mõjude vähendamisele ja juhtivuse parandamisele mõjutas lisatav kopolümeer ka reaktsiooni kiirust [33]. PEG-ran-PPG käitus oksüdeerija lahusega kaetud QCMi mõõtmiste järgi polümerisatsiooni käigus reaktsiooni inhibiitorina, pikendades eriti oluliselt kile moodustumise faasi, milles kile moodustumise kiirus on kõige aeglasem. Aeglasemad reaktsioonikiirused olid seotud ühtlasi parema erijuhtivusega ja suurema elektrokroomse optilise kontrastiga kilede moodustumisega.

Fabretto jt. on uurinud PEDOTi kile moodustumise etappe VPP protsessil kopolümeeri lisandiga [34]. Polümeeri iseloomustamisel kasutati QCMi abil saadud Sauerbrey massi muutust ning dissipatsioonifaktorit, AFMi mõõtmisi paksuse ja pinnastruktuuri määramiseks, elektrokroomse aktiivsuse määramist läbilaskvuse mõõtmisega oksüdeeritud ning redutseeritud olekus polümeeri puhul ja pindtakistuse määramist nelipunktsondiga. Polümerisatsioon toimus alt-üles protsessina, mille võis jagada nelja staadiumisse. Kasvu alguses moodustub esimene PEDOTi noodulite (nukleatsiooni käigus tekkivate polümeeri mügarate) kiht, millele kasvavad peale teised

PEDOTi kihid. Kui I staadiumit iseloomustab suhteliselt kiire kasv (*joonis 3*), siis II staadiumis kasv aeglustub, sest elektroni ülekanne monomeeri oksüdeerumisel peab toimuma läbi esimese PEDOTi kihi, ent elektronid omavad ainult piiratud liikumisteid aktiivse oksüdeerija juurde. Dissipatsioonifaktori kasv I staadiumis vastab lõdvalt seotud PEDOTi noodulite tekkele ja langus enne II staadiumi algust pideva PEDOTi kihi moodustumise algusele. III staadiumis nähtav reaktsiooni kiiruse kasv on eeldatavasti tingitud noodulite perkolatsioonist, mis suurendab juhtivusteede arvu ning seega ka efektiivselt oksüdatsiooniks kättesaadavat $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ hulka. Kuna III staadiumi alguses täheldatud dissipatsioonifaktori kahanemine viitab pakkimistiheduse kasvule, ent sellele staadiumile vastab madal erijuhtivus, võivad moodustunud polümeeriahelad olla defektirohked. Hilisem dissipatsioonifaktori kasv seostati vähenenud oksüdeerija hulgaga kaasneva lõdvemalt seotud kihi tekkega, millele järgnenud dissipatsioonifaktori kahanemisele vastas PEDOTi kihti tekkinud lõhede kinnikasvamine. Kile moodustumise esimestes staadiumites oli erijuhtivus kõrgem kui hilisemates, millele vastas kõrgem XPSi abil hinnatud dopeerituse määr (1:4,0 *p*-tolueensulfonaadi ja monomeerühikute arvu suhe I staadiumis, 1:3,7–4,0 II staadiumi lõpus ning 1:4,6 IV staadiumis). Madalama erijuhtivusega kaasnes väiksem elektrokroomne optiline kontrast, mille võimalikuks seletuseks oli konjugatsiooni häirivate defektide tõttu isoleeritud „taskute” teke, mis on lukustunud oksüdeeritud olekusse. Autorid näitasid, et erijuhtivus sõltub oluliselt polümerisatsiooni kiirusest: kõrgeim erijuhtivus ilmnes aeglases II staadiumis (lisaks mõõdetud kõrgeimale dopeerituse määrale võib muuhulgas eeldada kasvava polümeeri suurimat korrapära aeglase kasvu korral), samas kui III staadiumi kiire polümerisatsiooniga kaasnes madal erijuhtivus, mis oli tingitud ilmselt defektsemast PEDOTist ning sellega kaasnevast madalamast dopeerituse määra. Hilisema polümerisatsiooni käigus moodustunud materjali erijuhtivuse viis madalaks kättesaadava oksüdeerija vähesest hulgast häiritud polümeeri kasv.



Joonis 3. Massi ja dissipatsiooni mõõtmised EDOTi VPP ajal 60 °C kuumutusplaadi temperatuuri juures. Neli erinevat kasvu staadiumit (I–IV) on eristatavad ja nendega kaasnevad iseloomulikud polümeeri erijuhtivuse väärtused. Dissipatsioonifaktor mõõdab polümeeri viskoelastseid omadusi ja näitab polümeeri pakkimistihedust ja/või konformatsioone [34].

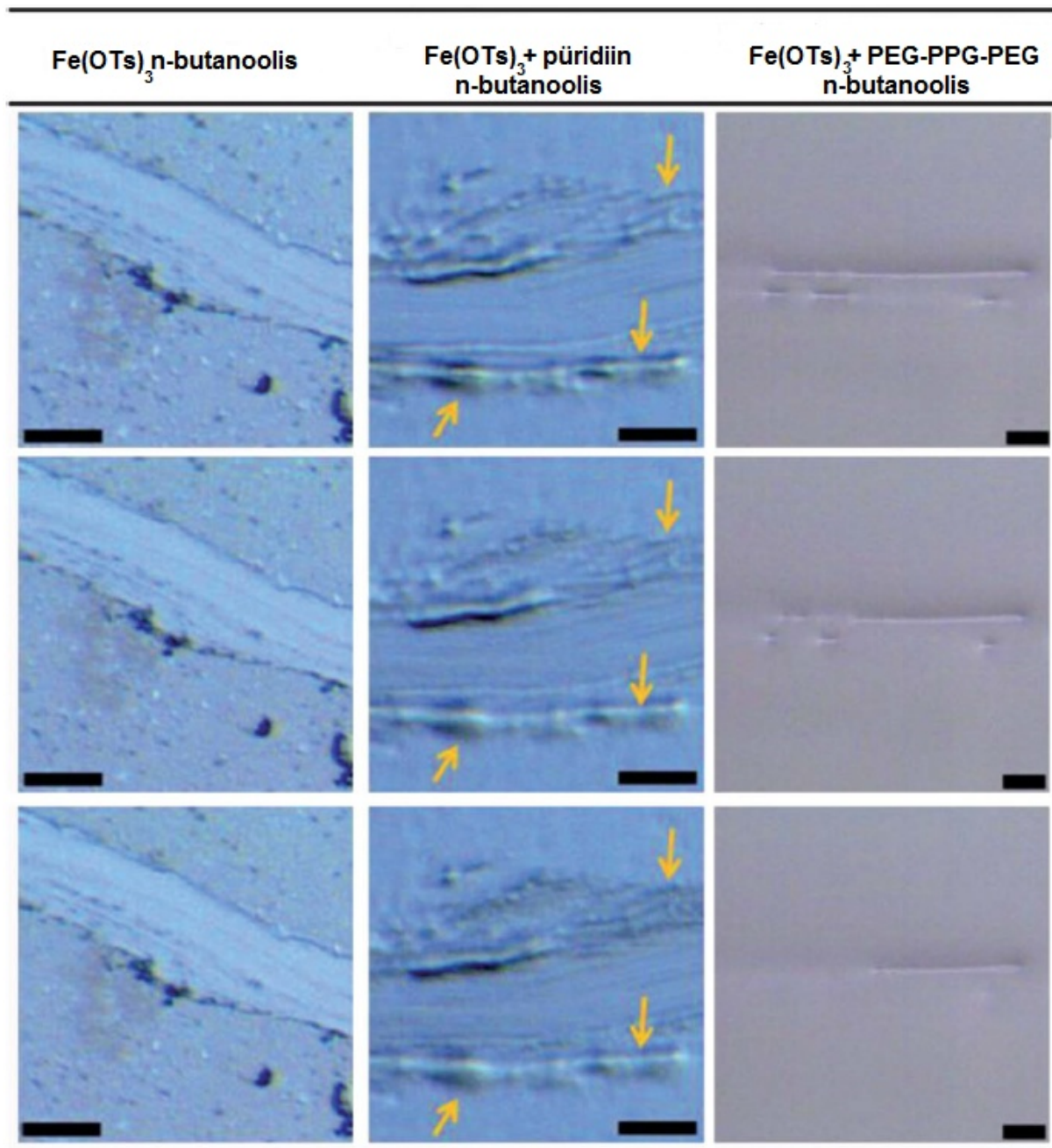
On leitud, et suures reaktsioonikambris annab paremaid tulemusi VPP protsessi rakendamine vaakumis ehk VVPP. PEG-*ran*-PPG poolt inhibeeritud EDOTi polümerisatsioonil tavarõhul esines suurte substraatide (30×10 cm) katmise vajaduse tõttu kasutusele võetud 115 L reaktsioonikambris probleeme moodustuvate PEDOTi kilede omaduste reprodutseeritavusega, mis olid eeldatavasti tingitud ebahomogeensest monomeeri ja veeauru jaotusest kambris [13]. Kuna rõhu alandamine viis polümerisatsiooni kiiruse kasvuni, oli vaja antud töös protsess uuesti optimeerida, arvestades lisaks rõhule ka muid parameetreid nagu temperatuur ja PEG-*ran*-PPG sisaldus oksüdeerija lahuses. Selle tulemusena saavutati ka varasemaga võrreldes kõrgemad erijuhtivused (kuni 1485 S/cm) ning kõrge redutseeritud ja oksüdeeritud olekus PEDOTi läbilaskvuse vahe (üle 50% 555 nm juures), mida seletati pikemate polümeeriahelate kasvu ja väiksema oligomeeride sisaldusega.

PEG-PPG-PEG plokk-kopolümeeri mõju seletamiseks VVPP protsessile on väidetud, et kopolümeer moodustab kompleksi oksüdeerijaga [35]. Termogravimeetria näitas, et kuni 15% PEG-PPG-PEG lisand lahuses moodustab PEDOTiga kompleksi, kusjuures antud lahusest valmistatud PEDOTi kiled omasid ka parimat antud artiklis esitatud erijuhtivust (1487 S/cm). Sellise kontsentratsiooniga lahusest valmistatud PEDOTi kilesse jäi XPSi tulemuste järgi sisse ka maksimaalne hulk kopolümeeri: kuni selle kontsentratsioonini etanooliga pesemise järgselt kilesse jäänud kopolümeeri hulk kasvas, ent kõrgemate kontsentratsioonide juures jäi konstantseks. XPSi

abil leitud maksimaalne dopeerituse määr langes kokku kõrgeima erijuhtivusega polümeeri kiles. Väiksematel kopolümeeri kontsentratsioonidel esinenud madalamat erijuhtivust seletati halva konjugatsiooni ning madala PEDOTi dopeerituse määraga. Lahusesse jäänud oksüdeerijaga komplekseerumata kopolümeeri lisand omas samuti moodustuva PEDOTi erijuhtivust alandavat efekti.

Hiljuti (2012. a.) on mitmetes artiklites jõutud plokk-kopolümeeri PEG-PPG-PEG oksüdeerija lahuses lisandina kasutava VVPP modifikatsiooni abil mitmetesse tuhandettesse S/cm küündivate väga kõrgete erijuhtivusteni [36-37]. Määrati, et kilede kriimustamine pärast VVPP kambris 2 min (rõhul 10 mbar ja temperatuuril 35 °C) hoidmist ning järgnev vaatlus optilise mikroskoobi all näitab PEG-PPG-PEG lisandit sisaldava kile vedelikulaadset voolamist kriimu piirkonda minutite jooksul, puhtast oksüdeerijast valmistatud kile jääb isegi 3–4 tunni pärast muutumatuks ning püridiini sisaldav kile relakseerub geelilaadselt, ent ei voola vedelikulaadselt (*joonis 4*) [36]. Antud käitumise põhjuseks peeti seda, et mõned vedelad koostisosad (nagu vesi, lahustina kasutatud *n*-butanool või püridiin alus-inhibeeritud polümerisatsiooni puhul) jäävad osaliselt seotuks kile teiste komponentidega (st. kas $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ ja/või PEG-PPG-PEG), mis võimaldab neil püsida kiles ka aururõhust väiksema rõhu korral. Ühtlasi oli PEG-PPG-PEG lisandiga lahusest saadud oksüdeerija kile polariseeritud valguse mikroskoopia järgi ka isotroopse struktuuriga (vähemalt mõnesajast nanomeetrist suuremate kauguste piires), samal ajal kui püridiini lisandiga kile omas anisotroopiat 1 μm skaalas ning puhtast oksüdeerijast $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ valmistatud kile sisaldas suuremaid kristalle. Vedelikulaadne käitumine võimaldas seletada, miks isegi väga madala rõhu tingimustes esines PEG-PPG-PEG lisandi korral PEDOTi kile kasv, mida ilma PEG-PPG-PEG lisandita ei täheldatud. Kile kasv toimub autorite pakutud hüpoteesi järgi alt-üles protsessina, mille käigus pärast esialgsete PEDOTi noodulite moodustumist transporditakse oksüdeerijat viskoosses vedelikulaadses kihis kapillaarjõudude abil pinnale, kus toimub polümerisatsioon. Sellele järeldusele jõuti XPSi abil pinnakihti uurides: isegi ~150 nm paksust PEDOTi kihti sisaldavas pesemata kiles esines pinnakihis rauda. Seetõttu on väheusutav, et kile kasvab ülalt-alla protsessi käigus, milles monomeer difundeerub läbi eelnevalt moodustunud PEDOTi kihi. Uue amfibiilse PEG-PPG-PEG kopolümeeri (keskmine molekulmass 5800 Da) abil õnnestus saavutada erijuhtivus ~2500 S/cm, mida seostati kopolümeeri struktuuri suunavate omadustega. Hilisemas sama kopolümeeri kasutavas meetodi edasiarenduses saavutati etanooli lisamisega oksüdeerija butanool-lahusele PEDOTi kile erijuhtivuse väärtused ~3400 S/cm, mida peeti võrreldavaks ITO väärtustega (3300 S/cm) [37]. Sealjuures oli pindtakistus 45 Ω/ruut ning läbilaskvus nähtavas alas üle 80% 65 nm paksuse juures. Lisandita ning erinevate kopolümeersete lisanditega valmistatud PEDOTi kilesid uuriti samas töös XRD ning pinnastruktuuri ka AFMi abil. Jõuti järeldusele, et antud

uurimuses PEG-PPG-PEG kopolümeeri (keskmine molekulmass 5800 Da, PEG/PPG suhe 0,58:1) abil valmistatud PEDOTi kiled omavad lehelaadset morfoloogiat, samas kui harilikult omab VPP teel valmistatud PEDOT nodulaarset struktuuri. Muutused morfoloogias ei korreleerunud sealjuures küll erinevate alkoholsete lahustite oksüdeerija lahusesse lisamise mõjuga juhtivusele.



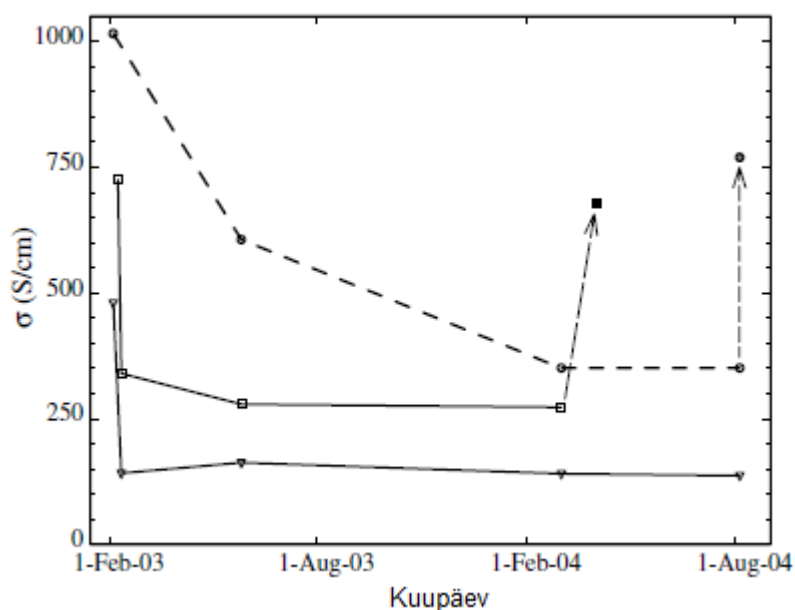
Joonis 4. Optilise mikroskoobi all nähtavad kriimustatud oksüdeerija kiles toimuvad muutused, kui eelnevalt on kilesid kuumutatud 70 °C juures 30 s ja viidud vaakumkambrisse, mis pumbati 10 mbar peale 35 °C juures. Iga järjestikune pilt seeriast on saadud 2 min järel. Musta joone pikkus on 50 μm [36].

2.4. PEDOTi stabiilsus

On näidatud, et PEDOT ja selle derivaadid on tundlikud UV-kiirguse suhtes [38]. Elektrokeemiliselt valmistatud PEDOT:PF₆ kiled paigutati nende katsete käigus valgusallikast 5 cm kaugusele ja kiiritati 7 mW/cm² UV-valgusega (spektri piirkond 320–400 nm) 168 tundi. Ksenoonlambiga (spektri piirkond 285–1000 nm) kiiritati 142 tunni vältel PEDOT-C₁₄H₂₉ (nii dopeerimata kui ka NOBF₄ abil dopeeritud) kilesid, mille monomeerühiku dioksaanitsükli oli üks etüleenilise vesiniku asendatud ahelaga -C₁₄H₂₉. XPSi abil jõuti järeldusele, et kiledega toimuvad kiiritamise tõttu keemilised muutused, mis on tõenäoliselt tingitud tiofeenitsükli leiduva väävlilise oksüdeerumisest sulfoonrühmaks ning ka süsiniku oksüdeerumisest karbonüül- või karboksüülrühmaks. PEDOTi dopeerituse määr kahanes kiiritamise käigus. Ühtlasi leiti, et suuremal määral dopeeritud PEDOT allub vähem kiiritamise mõjudele. Antud muutuste seletamiseks pakuti välja et, UV-kiirguse mõjul toimub juhtivas polümeeris π - π^* üleminek, millele järgneb energia ülekanne tripletsele hapnikule ja selle ergastumine singletsesse olekusse. Reaktsioonivõimeline singletne hapnik võib järgnevalt osaleda reaktsioonis PEDOTiga.

VPP meetodil valmistatud PEDOTi stabiilsus on suhteliselt vähe uuritud valdkond, mille kohta on avaldatud ainult mõned artiklid. Winther-Jensen ja West uurisid alus-inhibeeritud VPP teel saadud kilede stabiilsust õhus ja vees 1,5 aasta jooksul [39]. Õhus täheldati antud perioodi vältel aeglast erijuhtivuse langust, kusjuures juhtivus näis lähenevat asümptootiliselt kindlale väärtusele (joonis 5). Vees oli erijuhtivuse langus algselt palju kiirem, ent stabiliseerus selle võrra varem. Hüpotetiliselt seletusena pakkusid autorid välja, et kiirema muutuse põhjustab vees nende sattumine keskkonda pH väärtusega ~7, ent pH väärtus mõjutab teatavasti hapniku oksüdeerimisvõimet. Joonisel 5 on näidatud, kuidas nii vees kui ka õhus vanandatud kilede viimine 1 M *p*-tolueensulfoonhappe lahusesse põhjustas suurel määral nende juhtivuse taastumise. Ka polüetüleentereftalaadile valmistatud erineva pH-ga lahustega (pH vahemik 1–13) täheldati pindtakistuse olulist kasvu kõrgematel pH-del ning väikeseid väärtusi madalamatel pH-del. Selline kilede juhtivuse muutus oli ka tsükliliselt pööratav: hoides vaheldumisi PEDOTi kilet 4 tundi 1 M NaOH lahuses tõusis pindtakistus väärtuseni ~300 Ω /ruut ja üleöö 1 M *p*-tolueensulfoonhappe lahuses hoidmine kahandas selle väärtuseni ~100 Ω /ruut. Pärast kolme eelpoolmainitud tsüklit jäi kile juhtivus esialgses võrreldes peaaegu samaväärseks, mis kinnitas, et PEDOTi ahel nende tsüklite käigus ei kahjustu. Erinevate pH väärtuste juures erinesid ka PEDOTi UV-Vis neelduvusspektrid, kusjuures antud muutused spektrites sarnanesid toimuvatele muutustele PEDOTi elektrokeemilisel oksüdeerimisel või redutseerimisel. Need andmed annavad täiendavat kinnitust hüpoteesile, mille järgi põhjustab pH muutus dopeerituse muutust PEDOTis. Piigi puudumist 900

nm juures madalal pH-l seostati võimaliku metallilise oleku tekkega juhtivas polümeeris. Antud uurimuses valmistati ühtlasi ka PEDOTi ja Loctite 331 komposiitmaterjal. PEDOT oli stabiilne, kui komposiidi PEDOTi osa läbis voolutihedus 6500 A/cm^2 kohta, ent kõrgemad voolutiheduse väärtused kui $\sim 10\,000 \text{ A/cm}^2$ põhjustasid takistuse kasvu ning polümeeri muutumise tumesiniseks. Happelises keskkonnas ei olnud see juhtivuse muutus pööratav. Uuele tekkinud neelduvusmaksimumile 660 nm juures ei leidunud vastet polümeeri oksüdeeritud ega redutseeritud vormi spektrist, ent see seostati osalise dioksaanitsükli avanemisega, mis esineb ka hapeinitsieeritud kõrvalreaktsioonide puhul. Polümeeri juhtivuse kadu väga kõrgetel voolutihedustel seletati võimalike PEDOTi üleoksüdeerumisega kaasnevate protsessidega.



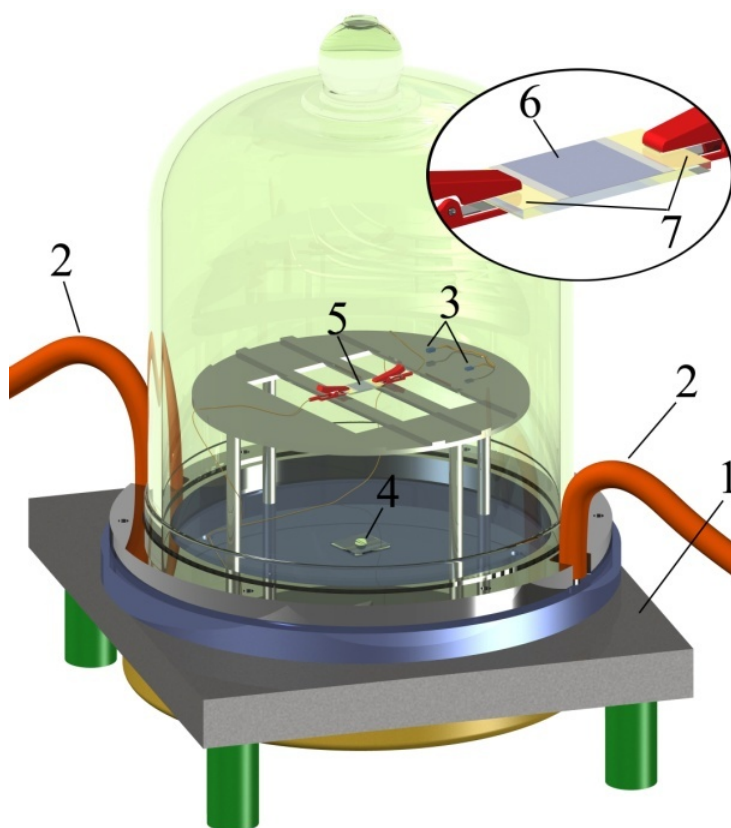
Joonis 5. Klaasile valmistatud PEDOTi erijuhtivuse (σ) pikaajaline stabiilsus õhus (katkendlik joon) ja vees (pidev joon, kaks erinevat eksperimenti). Täidetud sümbolid noolte järel kujutavad erijuhtivuse väärtusi pärast töötlust 1 M p-tolueensulfoonhappega [39].

Madl jt. on määranud alus-inhibeeritud VPP teel valmistatud PEDOTi stabiilsust tavalises õhus [40]. VPP PEDOTi erijuhtivus kahanes oluliselt esimese nädala jooksul, kuid jäi ülejäänud kahe kuu vältel peaaegu stabiilseks. VPP PEDOTi kilede läbilaskvus 550 nm juures antud eksperimendi jooksul oluliselt ei muutunud.

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Reaktsioonikamber

Polümerisatsioon toimus kambris (*joonis 6*), mis oli valmistatud 8 L alumiiniumist põhjaga õhutihedast klaaskambrist. Kamber oli paigutatud kontrollitava temperatuuriga kuumutusplaadi peale. Temperatuuri mõõtmiseks asetses kambris Pt100 termotakisti, mis oli ühendatud Keithly 2400 multimeetriga ning RH mõõtmiseks sensor Honeywell HIH-4000-001, mis oli kalibreeritud küllastatud soolalahuste abil ning testitud ka katsete keskel, määramaks stabiilsust kambris leiduvate aurude suhtes. Kontrollitud niiskus saavutati kambri külge kinnitatud kraane ja vaakumpumpa kasutades, tõmmates reaktsioonikambris kindla niiskusega õhku niiskuskambrist.



Joonis 6. PEDOTi kilede valmistamiseks kasutatud reaktsioonikamber, milles (1) tähistab kuumutusplaati, (2) kraanidega ühendatud voolikuid, (3) temperatuuri- ja niiskussensoreid. Monomeeri aurud pärinevad kambri põhja paigutatud klaasplaadil olevast tilgast (4), (5) kujutab servades paiknevate ITO elektroodidega substraati, millel polümeriseeruva kile takistust polümerisatsiooni vältel mõõdetakse. (6) vastab ruudukujulisele piirkonnale ITO substraadi keskel ja (7) tähistab ITO elektroode, mis on kokkupuutes polümeriseeruva kilega.

3.2. Substraatide valmistamine

Temperatuuri ja reaktsioonaja varieerimise katsetes ning metanooli ja veega pesemise võrdluses kasutati sool-geel meetodil valmistatud amorfsete $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kiledega kaetud substraate. Algselt segati TEOS (Aldrich, puhtus $\geq 99,0\%$) isopropanooliga (Sigma-Aldrich, puhtus $\geq 99,0\%$) toatemperatuuril moolsuhtes 0,9:4. 0,85 M HNO_3 (Sigma-Aldrich) vesilahus lisati tilkhaaval $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ moolsuhte 2 saavutamiseks. Pärast 2 tundi lisati titaanisopropoksiid (Aldrich, puhtus $\geq 97,0\%$) moolsuhtes 0,1:0,9 TEOSiga, segati täiendavalt 30 min, lahjendati isopropanooliga ruumalasuhetes 1:4 ning vurrkaeti eelnevalt metanooliga (Sigma-Aldrich, puhtus $\geq 99,8\%$) põhjalikult puhastatud klaassubstraatidele ($25 \times 25 \times 1,1$ mm, Kintec) 3000 rpm juures. Valmistatud kilesid kuumutati 10 tundi 75°C juures.

Niiskuse ning oksüdeerija lahuse kontsentratsiooni varieerimise, metanooliga pesemise mõju uurimise ning vananemiskatsete puhul kasutati substraatidena söövitatud ITO klaase. Nende valmistamiseks söövitati $25 \times 12,5$ mm ITOga kaetud klaasidel (pindtakistus $15 \Omega/\text{ruut}$, Kintec) ruudukujuline pind 36,5–38% vesinikkloriidhappega (Sigma-Aldrich) nii, et servadesse jäaks sümmeetriliselt paiknevad ITOga kaetud alad. Selleks kaeti servad teibiga ning pipeteeriti keskele 250 μL HCl lahust, mis jäi täpselt teibiga kaetud pindade vahele teipi märgamata. Hape kanti peale kaks korda 10 min söövitusaia jooksul. Pärast teibi eemaldamist pesti substraate teibi jääkide eemaldamiseks destilleeritud vees, atsetoonis (Sigma-Aldrich, puhtus $\geq 99,0\%$) ja metanoolis. ITO elektroodide vahel ei olnud pärast söövitamist võimalik mõõta juhtivust ka $\text{G}\Omega$ piirkonnas.

3.3. PEDOTi kilede valmistamine

Kristallhüdraadist $\text{Fe}(\text{OTs})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, tehniline puhtus) valmistati *n*-butanooli (Sigma-Aldrich, puhtus $\geq 99\%$) lisamise teel 10%, 16% ja 22% $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ lahused, millele lisati püridiini (Fluka, puhtus $\geq 99,0\%$) massisuhetes 1:25 $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ -ga. Lahused filtreeriti läbi $0,45 \mu\text{m}$ tselluloosatsetaadi süstalfiltrite (Advantec Dismic-25cs). Niiskuse ja kontsentratsiooni varieerimise katsetes kasutati kõiki valmistatud kontsentratsiooniga lahuseid, ent ülejäänud katsetes ainult 16% lahust. Lahused vurrkaeti 3000 rpm juures 12 s vältel substraatidele. Söövitatud ITO klaaside kasutamise puhul oli enne vurrkatmist kaetud enamik ITO elektroodi servast teibiga, ent paari mm laiune riba jäeti katmata, et oksüdeerija puutuks kokku ITOga. Pärast vurrkatmist teip eemaldati. Kõik oksüdeerija lahusega kaetud substraadid viidi koheselt vurrkatmise järel üleliigse lahusti aurustamiseks ahju 2 min 80°C juurde. Siis viidi substraadid reaktsioonikambrisse ning niiskuse, kontsentratsiooni ja metanooliga pesemise mõju uurimise katsete puhul ühendati ITO elektroodid elektriliste kontaktidega. Kambri põhja paigutati 15 μL EDOTi tilk (Aldrich, puhtus 97%)

mikroskoobiklaasil ning kamber suleti. Pärast polümerisatsiooni pesti kiled 50 mL metanoolis ning kuivatati N₂ (puhtus≥99,996%) joas.

Reaktsioonitemperatuuri varieerimise seeriad. Kuumutusplaadi temperatuur oli määratud järgnevalt (millele vastasid substraatide juures kambris järgnevad sulgudes antud temperatuurivahemikud 1 min jooksul pärast kambri sulgemist kuni reaktsiooni lõpuni I temperatuuriseerias) 50 °C (37,3–39,2 °C), 60 °C (42,7–45,7 °C), 70 °C (47,1–52,4 °C), 80 °C (53,7–56,7 °C), 90 °C (57,0–62,6 °C). Õhuniiskust antud seerias välise niiskuskambri abil ei kontrollitud, ent RH varieerus vahemikus 20–22% (kuumutusplaadi temperatuur 50 °C) kuni 6–8% (kuumutusplaadi temperatuur 90 °C). Reaktsiooniaeg oli 30 min. Katseid korraldati samades tingimustes (kuumutusplaadi temperatuur, aeg ja substraadid) ja RH vahemikus 20–23% (kuumutusplaadi temperatuur 50 °C) kuni 7–9% (kuumutusplaadi temperatuur 90 °C) ning saadi II temperatuuriseeria.

Reaktsiooniaja varieerimise seeriad. I reaktsiooniaja varieerimise seerias kasutati reaktsiooniaegu 15 min kuni 1 tund ja 15 min, mida eraldasid 15 min vahed. Kuumutusplaadi temperatuur oli seatud 60 °C peale ning RH, mida antud seerias ei kontrollitud, varieerus vahemikus 14–18%. II reaktsiooniaja varieerimise seerias kasutati reaktsiooniaegu 15 min kuni 45 min, mida eraldasid 5 min vahed ning RH varieerus vahemikus 10–14%, ent üldiselt olid valmistamistingimused (kuumutusplaadi temperatuur ja substraadid) samad nagu I reaktsiooniaja varieerimise seerias.

Kontsentratsiooni ja niiskuse varieerimise seeria. Kuumutusplaadi temperatuur oli seatud 60 °C peale. Pärast kolme oksüdeerija kilega (valmistatud 10, 16 ja 22% lahusest) substraadi sisestamist kambrisse määrati niiskus reaktsioonikambris õhu tõmbamisega vaakumpumba abil niiskuskambrist reaktsioonikambrisse. Mõne minuti jooksul püstitusid katsetes eksperimentide lõpuni püsinud RH väärtused 4–5%, 9–10% ja 15%. Polümerisatsioon vältas ühe tunni, mille järel eemaldati kiled kambrist ning mõõdeti nende pindtakistus ITO elektroodide abil ka pärast pesemist.

Metanooliga pesemise seeria. Kasutades eelpoolkirjeldatud meetodit, viidi RH väärtus reaktsioonikambris 16–18% juurde ning varieeriti reaktsiooniaega 1 tunni piires. Kuumutusplaadi temperatuur oli seatud 60 °C peale. Pärast reaktsiooni, ent enne kambrist eemaldamist hoiti kilesid avatud kambris 2 min (et õhk kambris jõuks maha jahtuda kindlale väärtusele), pesti seejärel metanooliga ning viidi kiled tagasi kambrisse uuesti pindtakistuse mõõtmiseks kontaktidega.

Vananemiskatsete seeria. Kuumutusplaadi temperatuur oli seatud 60 °C peale ja reaktsiooniaeg oli 45 min. RH väärtust ei kontrollitud, ent see langes vahemikku 9–10%.

Vee ja metanooliga pesemise võrdlus. 60 °C kuumutusplaadi temperatuuri juures valmistati 45 min reaktsioonaja jooksul 9–12% RH juures üheaegselt reaktsioonikambris kaks kilet, millest ühte pesti 50 mL metanooliga ja teist 50 mL veega.

3.4. Kilede omaduste mõõtmised

Pindtakistus on ruudukujulise õhukese kile takistus, mis ei sõltu ruudu külje pikkusest. Kuigi pindtakistuse ühikuks on Ω , esitatakse seetõttu sageli pindtakistust ka kujul Ω/ruut . Nelipunktsondi näidu (R) põhjal saab korrektset parandustegurit (CF) kasutades pindtakistuse (R_s) välja arvutada valemi (1) kohaselt:

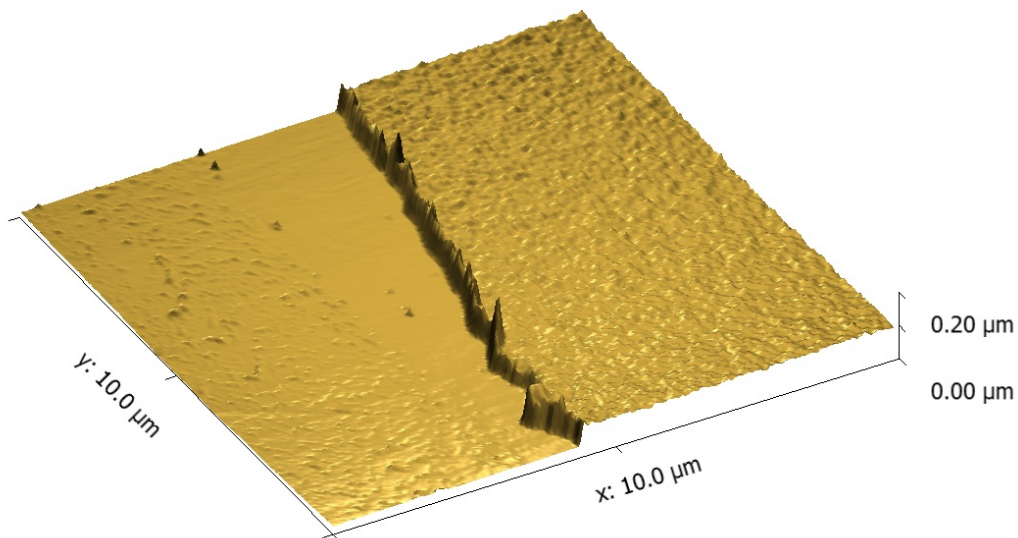
$$R_s = R \cdot CF \quad (1)$$

Kilede pindtakistuse mõõtmiseks kasutati lineaarses konfiguratsioonis 2 mm vahedega paiknevate kullatud vedrukontaktidega nelipunktsondi koos Agilent 34410A multimeetriga. 25×25 mm suuruste substraatide puhul mõõdeti takistust 8 keskpunkti suhtes sümmeetriliselt paiknevast kohast tulemuste keskmistamise huvides. Õiged parandustegurid nelipunktsondilt loetud väärtuste põhjal pindtakistuse arvutamiseks antud mõõtmise geomeetria korral arvutati M. A. Logani poolt esitatud meetodi kohaselt, arvestades nelipunktsondi kontaktide kaugust, substraatide mõõtmeid ja nelipunktsondi paiknemist substraadil [41]. Söövitatud ITO klaasidele valmistatud kilede puhul rakendati nelipunktsondiga mõõtmist ainult 3 korda substraadi keskkohast. Enne vastavaid mõõtmisi katkestati terava nõelaga kraapimise teel ühendus ITO elektrodide serva ning keskel paiknevale ruudukujulisele klaaspinnale valmistatud PEDOTi vahel, et välistada ITO juhtivuse mõju mõõtmistulemustele.

Takistuse mõõtmiseks kilede kasvu ajal kontsentratsiooni, niiskuse ja metanooliga pesemise mõju uurimise seeriates kasutati substraate, mis olid piiratud servades paiknevate ITO elektrodidega. Takistust mõõdeti ITO elektroodidelt. Eeldusel, et kontakttakistus ja mõõtmisüsteemi aktiivtakistus on kile takistusega võrreldes tühiselt väike, võimaldab kasutatav eksperimentaalne meetod mõõta otseselt kilede pindtakistust. Voolutugevus oli nendes katsetes piiratud väärtusega 0,3 mA ning kasutati vahelduvvoolu sagedusega 20 Hz. Vahelduvvoolu rakendati vähendamaks võimalikku voolu toimel avalduvate keemiliste reaktsioonide mõju kile kasvule, ent vahelduvvoolu sagedus oli piiratud suhteliselt madalalale väärtusele vältimaks liiga väikesest mahtuvustakistuset tingitud olukorda, milles kasutatud mõõtmisüsteem näitab kile takistust ainult madalate takistuste alas. Pinge allikaks oli Metrix MTX 3240 signaaligeneraator, voolutugevuse ja pinge mõõtmiseks olid kasutusel Agilent 34410A multimeetrid ning releekaart mitme objekti korraga mõõtmiseks. Sama mõõtmisüsteemi kasutati ka vananemiskatsetes. Vananemiskatsetes valmistati kontaktid kiledega hõbedavärvi (Agar Scientific, hõbeda mikro- ja

nanoosakeste dispersioon 4-metüülpentaan-2-oonis) kasutades ning mõõdeti 5 min intervalliga kilede pindtakistuse stabiilsust ~11 päeva vältel. Ühtlasi määrati erinevates vananemiskatsetes kasutatud keskkondades hoitavate ITO elektrodide ning hõbedavärvi kontaktide juhtivuse stabiilsus. Kuigi esines väike takistuse tõus, oli see tühine võrreldes PEDOTi kilede pindtakistuse muutusega (enam kui suurusjärg madalam väikseimate PEDOTi kiledega toimunud muutustega võrreldes).

Kilede pinnastruktuuri uuriti ja paksust mõõdeti aatomjõumikroskoop Veeco Dimension Edge abil puutekontaktsetes mõõterežiimis. Paksuse mõõtmiseks kriimustati polümeeri kilet ning moodustunud terava serva juures mõõdeti polümeeriga kaetud platoo ning katmata platoo kõrguste vahe (joonis 7). Paksuse mõõtmisi teostati vähemalt kolmest erinevast punktist kilel.



Joonis 7. AFMi abil saadud pinna kujutis kile kriimustamisel tekkivast servast, mille abil määratakse polümeeriga kaetud ning katmata platoo kõrguste vahet kasutades polümeeri paksus.

Nelipunktsondi andmetest omandatud pindtakistuse ja AFMi abil määratud paksuse (d) põhjal arvutati ühtlasi kilede erijuhtivus σ , kasutades valemit (2).

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot d} \quad (2)$$

Läbilaskvusspektrid mõõdeti JASCO V-570 spektrofotomeetri abil.

3.5. PEDOTi kilede vananemiskatsed

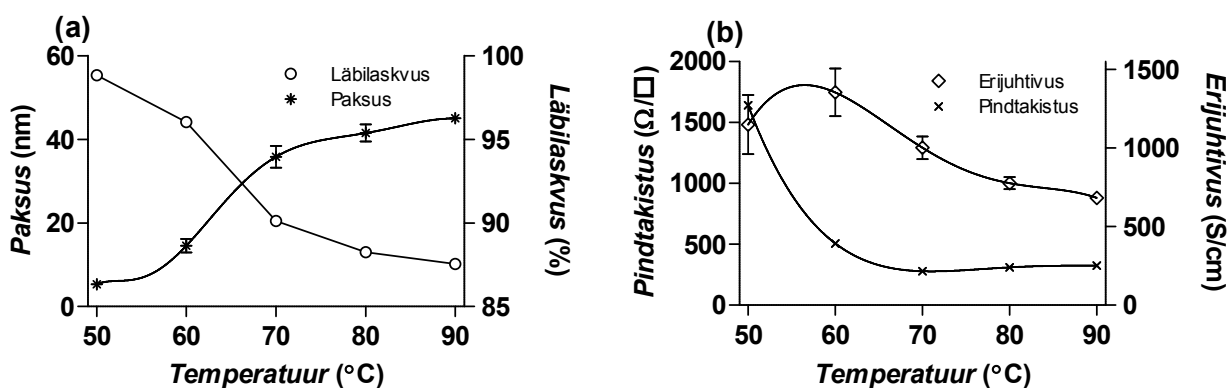
Kilesid hoiti vananemiskatsete vältel 2 L hermeetiliselt suletud klaaskambrites (erinevate normaalarõhul gaasiliste keskkondade puhul) ning rõhumõõdikuga roostevabast terasest vaakumkambris (vaakumi puhul). Kambrites loodi alandatud rõhu abil korduva gaasi sisse tõmbamisega järgnevad keskkonnad: 1) kuiv N₂, 2) kuiv O₂ (puhtus ≥ 99.5%), 3) kuiv UV-kiiritatud N₂, 4) kuiv UV-kiiritatud O₂, 5) niiske (RH 59%) UV-kiiritatud O₂, 6) vaakum (20 mbar), 7) niiske

(RH 59%) N₂, 8) niiske (RH 58%) O₂. UV-valgusega kiiritamiseks kasutati 1 mW väljundvõimsusega valgusdioode, mille kiirgusspektri maksimum paiknes 370 nm juures ning suunakarakteristik oli 116°. UV-valgusdiodid paigutati kilest 16 cm kaugusele. Kõik kambrid kaeti vananemiskatsete ajaks Al-fooliumiga vältimaks muutuva välise valguse mõju. Ruumi temperatuur muutus katsete vältel vahemikus 19 kuni 22 °C. ITO elektroodidega mõõdetud pindtakistuse väärtused vananemiskatse alguses olid eelnevalt mainitud keskkondades järgnevad: 1) 424 Ω/ruut, 2) 408 Ω/ruut, 3) 438 Ω/ruut, 4) 402 Ω/ruut, 5) 417 Ω/ruut, 6) 387 Ω/ruut, 7) 409 Ω/ruut, 8) 394 Ω/ruut.

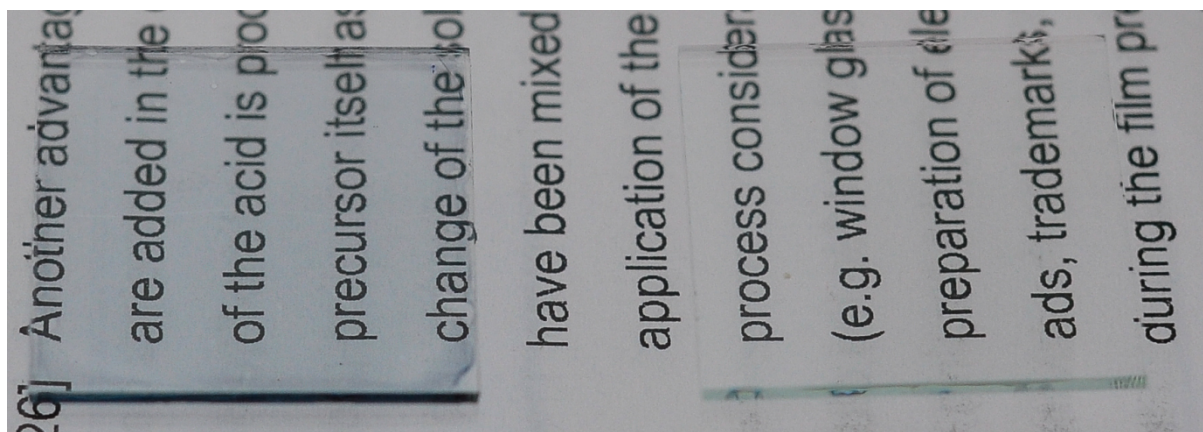
4. Tulemuste analüüs

4.1. Reaktsioonitemperatuuri ja -aja varieerimise mõju

Joonisel 8 on kujutatud kuumutusplaadi temperatuuri varieerimise mõju temperatuuri varieerimise I seerias. Joonis 8a näitab kile paksuse ja 550 nm juures mõõdetud läbilaskvuse ning joonis 8b pindtakistuse ja erijuhtivuse sõltuvust kuumutusplaadi temperatuurist. 50 või 60 °C peale seatud kuumutusplaadi temperatuur tõi kaasa väga õhukeste (vähem kui 15 nm paksusega kilede kasvu), ent 70 °C kuumutusplaadi temperatuuri juures kasvas kile oluliselt paksemaks (ligi 35 nm). Edasine temperatuuri tõstmine eriti kile paksust ei suurendanud. Kõrgema temperatuuriga kaasneb harilikult reaktsioonikiiruse suurenemine, millesse võib täiendava efekti anda ka EDOTi aururõhu kasv kambris. Seetõttu on kile paksuse kasv kõrgemal temperatuuril ootuspärane. Läbilaskvus kahanes oluliselt paksuse kasvuga. Erijuhtivuse maksimum (1354 S/cm) esines 60 °C kuumutusplaadi temperatuuri juures ning pindtakistuse miinimum (279 Ω/ruut) 70 °C juures. Joonis 9 kujutab I temperatuuriseerias 70 °C juures saadud polümeeri kilega kaetud substraati võrdluses PEDOTi kilega katmata substraadiga.

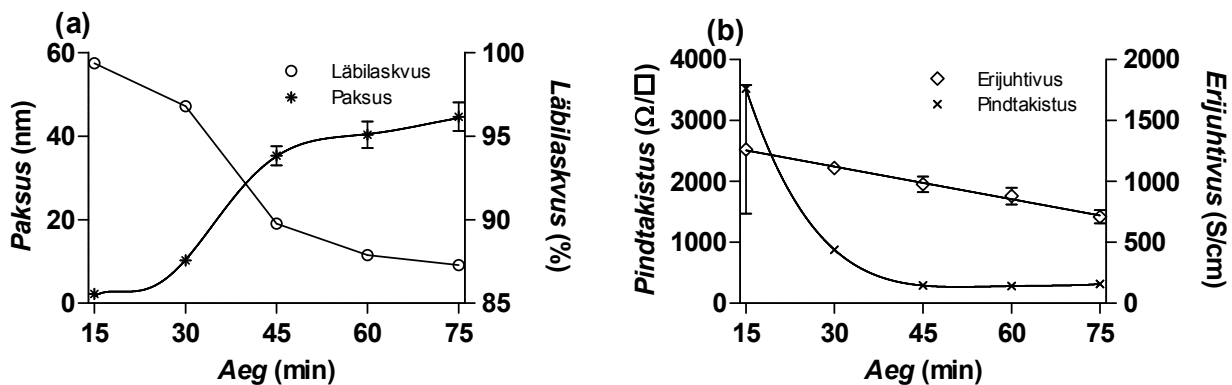


Joonis 8. Kuumutusplaadi temperatuuri mõju a) PEDOTi kile paksusele ja läbilaskvusele (550 nm juures) ning b) pindtakistusele ja erijuhtivusele.



Joonis 9. Vasakul on kujutatud I temperatuuriseerias 70 °C kuumutusplaadi temperatuuri juures saadud PEDOTi kilega kaetud, paremal polümeeriga katmata substraat.

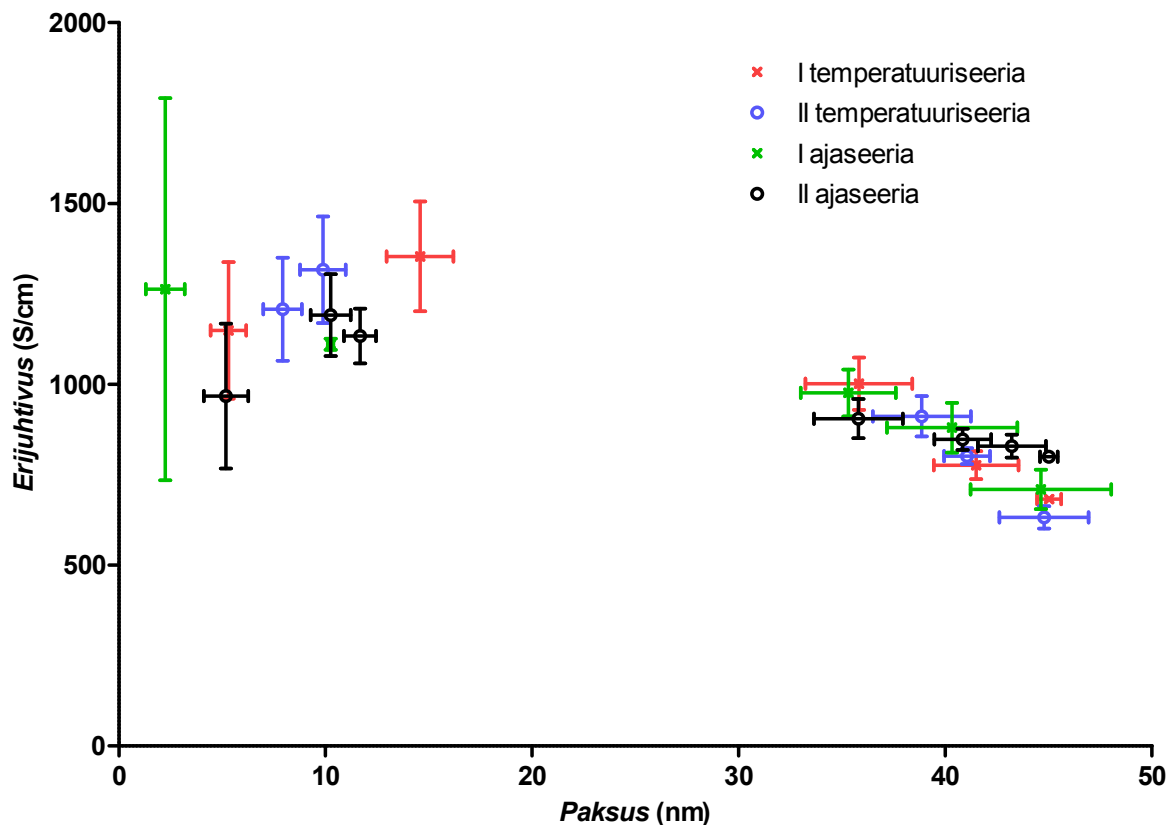
Joonisel 10 on kujutatud aja varieerimise mõju reaktsioonaja varieerimise I seerias. Joonis 10a näitab kile paksuse ja 550 nm juures mõõdetud läbilaskvuse ning joonis 10b pindtakistuse ja erijuhtivuse sõltuvust reaktsioonijast. Ilmnes, et 30 ja 45 min vahel toimub kiire polümeeri kasv. Lõpp-paksused lähenesid nii reaktsioonaja kui ka -temperatuuri varieerimise I seerias väärtusele 45 nm. Kindlale lõpp-paksusele lähenemine piisavalt hilisesse kasvu etappi jõudmisel on oodatav tulemus: PEDOTi kile lõpp-paksus sõltub püridiin-inhibeeritud VPP puhul $\text{Fe}(\text{OTs})_3$ kontsentratsioonist [11,28]. Antud magistritöös omandatud katseandmete põhjal võib polümeeri kilede kasvus eristada tinglikult kolme etappi: esialgne aeglane kasv, millele järgneb kiire kasvu periood ning lõplik aeglase kasvu periood. Tuleb aga arvestada, et ainult pestud kilede paksuse mõõtmine ei anna pidevaid andmeid polümeeri kasvu kohta ning võimendab ka eksperimentide varieeruvusest tingitud efekte. Seetõttu oleks parem protsessi jälgida ühe kile puhul pidevat informatsiooni andva meetodiga: PEG-ran-PPG-inhibeeritud polümerisatsiooni puhul on Fabretto jt. kasutanud selleks näiteks QCMi mõõtmisi [33-34]. Joonisel 10b ilmneb, et erijuhtivus kahanes antud seerias pikemate reaktsiooniaegade korral. 15 min kile oli väga õhuke, millest lähtuvalt on joonisel toodud erijuhtivuse määramatus väga suur. Pindtakistuse miinimum saavutati 60 min juures, kusjuures 75 min juures oli märgatav juba pindtakistuse väike tõus.



Joonis 10. Reaktsiooniaja mõju a) PEDOTi kile paksusele ja läbilaskvusele (550 nm juures) ning b) pindtakistusele ja erijuhtivusele.

AFMi abil saadud kujutised reaktsioonitemperatuuri ja -aja varieerimise seeriates kilede pinnast (lisad 1 ja 2) näitavad, et polümeer kasvab esialgselt noodulitena. Selline kasv kinnitab tüüpiliselt kirjanduses esitatud tulemusi [34,37]. Lühikeste kasvuaegade või madalate temperatuuride puhul jäid kilede ruutkeskmised karedused madalaks, ent pärast kiiret kasvu suurenesid märkimisväärselt. Kiledesse moodustusid varieeruva paksusega alad, mille käigus muutusid kiled ebahomogeensemaks varases kasvu etapis saadud kiledega võrreldes. 75 min ning 80 ja 90 °C juures valmistatud kilede ruutkeskmise karedus veidi vähenes võrreldes vahetult pärast kiiret kasvu saadud kilede ruutkeskmise karedusega. Pikemate reaktsiooniaegadega saadud kiledes moodustusid kile laiuses suurema ulatusega kõrgemad ja madalamad PEDOTi alad kui kõrgete reaktsioonitemperatuuride juures valmistatud kilede puhul.

Nii pikemate reaktsiooniaegade kui ka kõrgemate temperatuuride juures valmistatud kiled olid madalamate erijuhtivustega, ent lühikeste reaktsiooniaegade ja madalate temperatuuride juures valmistatud kiledel esinesid kõrged erijuhtivused. VPP meetod annab seega heade erijuhtivustega kilesid kasvuprotsessi varases staadiumis, ent halvemate omadustega kilesid polümerisatsiooni toimumisel hilise staadiumini. Joonis 11 kujutab erijuhtivuse sõltuvust paksusest nii I ja II reaktsioonitemperatuuri varieerimise kui ka I ja II reaktsiooniaja varieerimise seerias saadud kilede puhul. 15 ja 34 nm vahel ei leidu joonisel andmepunkte, kuna selline paksuste vahemik vastab kiirele kasvu perioodile. Ülejäänud andmepunktid koonduvad nii temperatuuri kui ka aja varieerimise seeriates puhul samadesse piirkondadesse. See näitab, et kõrgemad reaktsioonitemperatuurid mõjutavad kile omadusi sarnaselt pikematele reaktsiooniaegadele.



Joonis 11. Erijuhtivuse sõltuvus PEDOTi kile paksusest I ja II kuumutuseluse temperatuuri varieerimise seeria ning I ja II reaktsioonaja varieerimise seeria puhul.

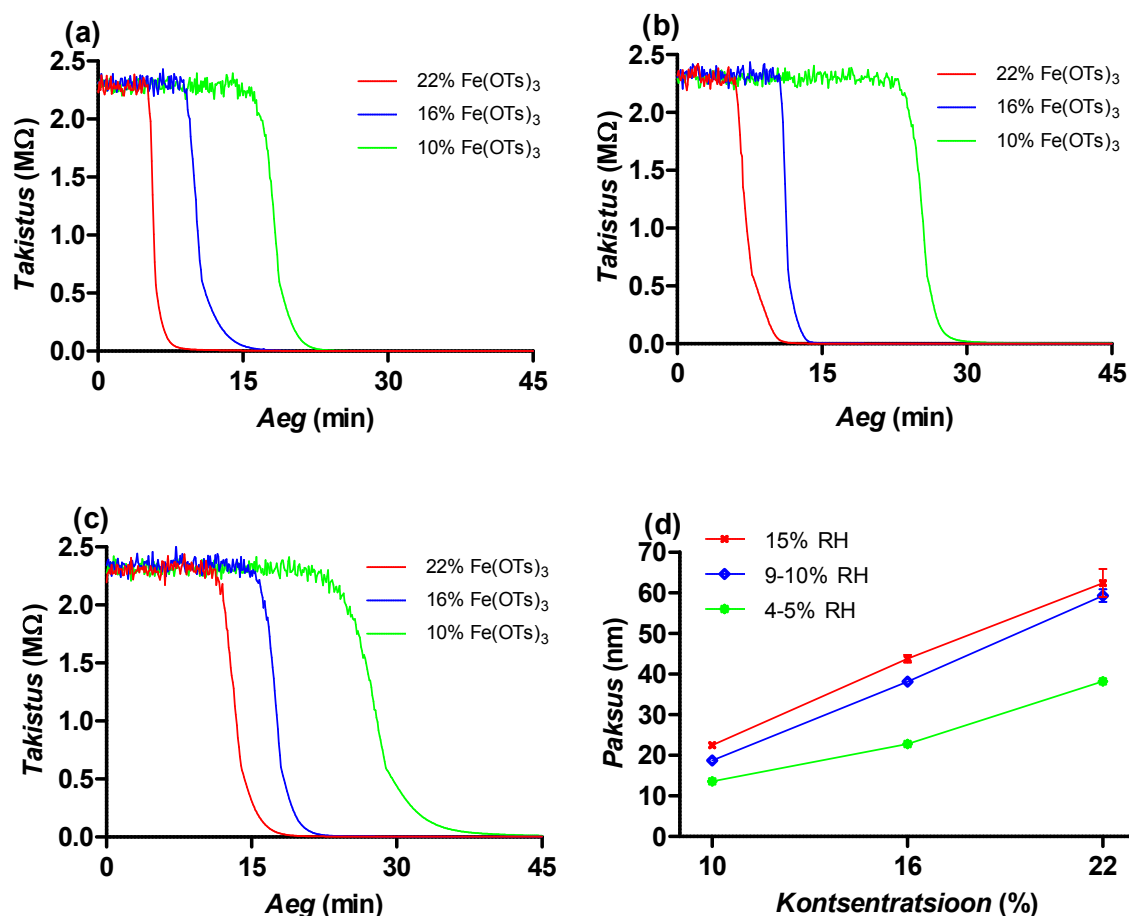
Mitmetes uurimustes on tuvastatud, et PEDOTi erijuhtivused on madalamad hilisemas kasvufaasis saadud kilede puhul [8,33,34,40], kuigi on täheldatud ka konstantsena püsivat erijuhtivust pärast esialgset kile moodustumist [28]. Madalamaid erijuhtivusi on seostatud lenduva püridiini aurumisega kaasnevate kõrvalreaktsioonidega [8], kusjuures nii konjugeerimata polümeeri moodustumine kui ka dioksaanitsükli avanemine võiksid olla võimalikuks madalama erijuhtivuse põhjustajaks [20]. Kuna aga madalamaid erijuhtivusi on täheldatud polümerisatsiooni hilisemas staadiumis ka kopolümeeri lisandiga valmistatud kilede puhul, võib antud efekti alternatiivseks seletuseks olla madalam dopeerituse määr ja väiksem struktuuriline korrapära [34].

Et olla ITOga võrdväärne läbipaistvate elektroodide materjal, peavad PEDOTi kiled omama kõrget läbilaskvust nähtavas alas ja takistusest põhjustatud pingelangu vähendamiseks ka madalat pindtakistust. Kuigi enne kiire kasvu perioodi oli PEDOTi kiledel kõrge läbilaskvus ja erijuhtivus, jäi pindtakistus kile väikese paksuse tõttu siiski suureks. Ühtlasi oli katsete käigus kohati tuvastatav ka varases kasvufaasis olevate juhtiva polümeeri kilede delamineerumine metanooliga pesemisel. Pärast kiire kasvu perioodi valmistatavad kiled on küll madalama läbilaskvusega ja mõnevõrra madalama erijuhtivusega, ent ühtlasi ka madalaima pindtakistusega. Hilises kasvu etapis saadud

kilede puhul hakkab lisaks erijuhtivuse ning läbilaskvuse alanemisele tõusma ka pindtakistus. Seetõttu on antud eksperimentides saadud kiled parimate omadustega pärast kiire kasvu perioodi läbimist, ent enne viimase kasvu etapi arenemist liiga kaugele.

4.2. Niiskuse ning lahuse kontsentratsiooni mõju PEDOTi kasvule

Pürrooli VPP käigus on mõõdetud kile takistust nelipunktsondi sisaldavale substraadile valmistatud oksüdeerija kihi puhul [21]. Antud magistritöös rakendati uutset meetodit PEDOTi takistuse määramiseks kasvu ajal, milles oksüdeerija kile valmistati ITO elektroodide vahele. Uuriti nii kontsentratsiooni kui ka RH mõju kilede kasvule. *Joonistel 12a–c* on näidatud takistuse langust kasvu ajal esimese 45 min jooksul 10, 16 ja 22% lahustest valmistatud kilede kohta erinevate RH väärtuste juures (15, 9–10 ja 4–5%). Esialgne takistuse platoo vastab vahelduvvoolu kasutamisest tingitud juhtmete mahtuvustakistusele, ent madalamate takistuste piirkonnas näitab antud meetod ligikaudselt PEDOTi kilede pindtakistust. On näha, et takistuse langus sõltub kontsentratsioonist (ja seega ka kile paksusest): esimesena algab takistuse langus suurima kontsentratsiooniga lahusest valmistatud (kõige paksemas) kiles ja viimasena väikseima kontsentratsiooniga lahusest saadud (kõige õhemas) kiles, kusjuures takistuse languse algusaegade vahe on suurem keskmise ja väikseima kontsentratsiooniga lahusest valmistatud kile vahel. Võimalik, et takistuse languse varasem algus viitab kiiremale reaktsioonile paksemates kiledes, ent antud efekti täpne päritolu vajab edasist uurimist. *Joonistelt 12a–c* on näha ühtlasi takistuse languse alguse hilisemaks nihkumine madalama niiskuse puhul. *Joonisel 12d* on näidatud PEDOTi kilede paksuse sõltuvust RH väärtusest ning kontsentratsioonist. Nii lahuse kontsentratsiooni kui ka RH kasv annab suurema paksusega polümeerikihi. Niiskuse mõju on eriti oluline madalamate RH väärtuste piirkonnas sooritatud katsete (9–10% ja 4–5%) võrdlusel.



Joonis 12. $Fe(OTs)_3$ sisse kasvava PEDOTi tõttu esinev takistuse langus kile kasvu ajal erinevate RH väärtuste juures: a) RH 15%, b) RH 9–10% ja c) 4–5%. d) Niiskuse ja kontsentratsiooni varieerimise katsetes saadud PEDOTi kilede paksused.

Pärast 1 tund kestnud reaktsiooni pesti kiled metanooliga, et vabaneda reaktsiooni kõrvalproduktidest ning üleliigsest oksüdeerijast ning paigutati koheselt reaktsioonikambris tagasi pindtakistuse mõõtmiseks ITO elektrodide abil. Tabelis 2 on esitatud ITO elektrodide abil mõõdetud pindtakistused enne pesemist, pärast pesemist ja protsentuaalne muutus pesemise ajal. 4–5% RH juures valmistatud kilede pindtakistus jäi oluliselt kõrgemaks võrreldes sama kontsentratsiooniga lahusest kõrgemate niiskuste juures valmistatud kilede pindtakistusega. Ühtlasi langes kõigi 4–5% RH juures valmistatud kilede pindtakistus pesemise käigus, ent tõusis kõigi 15% RH juures valmistatud kilede pesemisel. 9–10% RH juures polümeriseeritud kilede pesemise puhul väikseima kontsentratsiooniga lahusest valmistatud kile takistus langes, ent ülejäänud kilede pesemisel tõusis.

RH (%)	4–5	4–5	4–5	9–10	9–10	9–10	15	15	15
Fe(OTs) ₃ sisaldus (%)	10	16	22	10	16	22	10	16	22
Pindtakistus enne pesemist (Ω/ruut)	5625	3255	2229	1829	469	283	630	410	319
Pindtakistus pärast pesemist (Ω/ruut)	3959	2393	1376	1370	551	332	801	462	350
Pindtakistuse muutus pesemise käigus (%)	-29,6	-26,5	-38,3	-25,1	17,5	17,0	27,1	12,7	9,8
ITO elektroodide abil mõõdetud takistuse väärtuse erinevus nelipunktsondi abil mõõdetud takistusest (%)	-1,4	0,8	1,2	-3,3	0,2	5,3	-1,1	6,9	14,7
Erijuhtivus (S/cm)	162 ±5	170 ±2	191 ±4	350 ±10	458 ±10	514 ±14	518 ±10	511 ±11	521 ±29

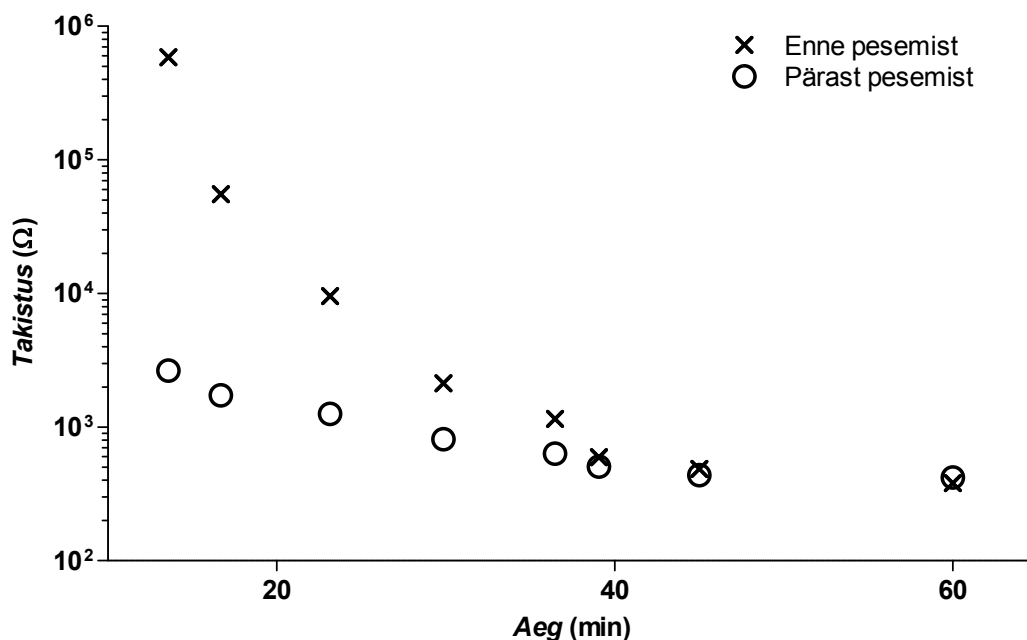
Tabel 2. Niiskuse varieerimise katsete käigus saadud kilede juhtivusomadused.

Tabelis 2 on ühtlasi näidatud ITO elektroodide abil mõõdetud pestud PEDOTi kilede pindtakistuse erinevus nelipunktsondi näidu põhjal omandatud pindtakistuse väärtusega võrreldes. Kui pesemise mõjude hindamiseks toimusid takistuse mõõtmised vahetult enne ja pärast pesemist, siis nelipunktsondi mõju võrdlemisel mõõdeti usaldusväärsemate tulemuste saamiseks takistust ITO elektroodidega vahetult enne nelipunktsondiga mõõtmist, sest kilede takistus kasvab pärast metanooliga pesemist (eeldatavasti peamiselt õhuniiskuse mõju tõttu). Harilikult langesid mõõdetud väärtused üsna hästi kokku ning meetod andis kasutatud tingimustes nelipunktsondiga võrreldavaid tulemusi. Siiski esinesid saadud tulemuste erinevustes märgatavad trendid, mille järgi kõrgematel RH väärtustel kontsentreeritumatest lahustest valmistatud kilede takistused kaldusid nelipunktsondi väärtustest mõnevõrra rohkem kõrvale. Nende kõvalekallete põhjus vajab täiendavat uurimist, kuigi võib olla seotud juhtivusgradiendi esinemisega kiles või kontakttakistuse erinevusega kilede vahel. Pesemata kilede puhul ei õnnestunud kasutatud nelipunktsondi abil kindlat pindtakistuse väärtust saada, sest näidud olid väga kõrge müratasemega. Tõenäoliselt oli antud nähtuse põhjuseks halb kontakt juhtiva materjali ja nelipunktsondi vahel, mis näitab, et ilmselt ei saa PEDOTi kile kasvada ühtlase kihina oksüdeerija kile pinnale.

Nelipunktsondi tulemuste põhjal arvatud erijuhtivused, mis on esitatud *tabelis 2*, olid 4–5% RH juures valmistatud kilede puhul oluliselt madalamad kui kui kõrgemate niiskuste juures saadud kilede korral. Aeglane polümerisatsioon VPP käigus on kirjanduses tavaliselt seostatud kõrgema erijuhtivusega [33-34]. Samas esines antud töös madala niiskuse korral sooritatud katsete puhul madal erijuhtivus koos väikese paksusega. Selline tulemus erines oluliselt ka varasemast *joonisel 11* näidatud reaktsioonitemperatuuri ja -aja varieerimisel täheldatud trendist, mille puhul väiksemate paksustega kaasnes kõrgem erijuhtivus. Seega ei ole madalama niiskuse korral antud temperatuuril väiksema paksuse saavutamise põhjuseks ainult kile kasvu aeglustumine, vaid madala RH mõju põhjustab põhimõttelise erinevuse moodustunud polümeeri juhtivusomadustes.

4.3. Metanooliga pesemise mõju PEDOTi kiledele

Täiendavat selgitust juba eelnevalt mainitud metanooliga pesemise mõjudele annavad *joonisel 13* kujutatud katsete seeria tulemused, milles on näidatud pesemata ja pestud kilede puhul mõõdetud takistuse sõltuvust reaktsiooniajast konstantse kuumutusplaadi temperatuuri ja RH juures. Lühikese reaktsiooniaja juures valmistatud kilede puhul esines pesemise käigus mitmesse suurusjärgukesse ulatuv takistuse langus. Pikemalt polümeriseeritud kilede puhul takistuse langus kahanes ja muutus 1 tund polümeriseeritud kile puhul isegi takistuse väikeseks kasvuks (40 Ω). Takistuse muutuse iseloom sõltub seega kasvu etapist: varasemalt saadud kilede puhul kaasneb pesemisega oluline langus, ent hiljem see efekt väheneb ja muutub lõpuks mõõdukaks kasvuks.



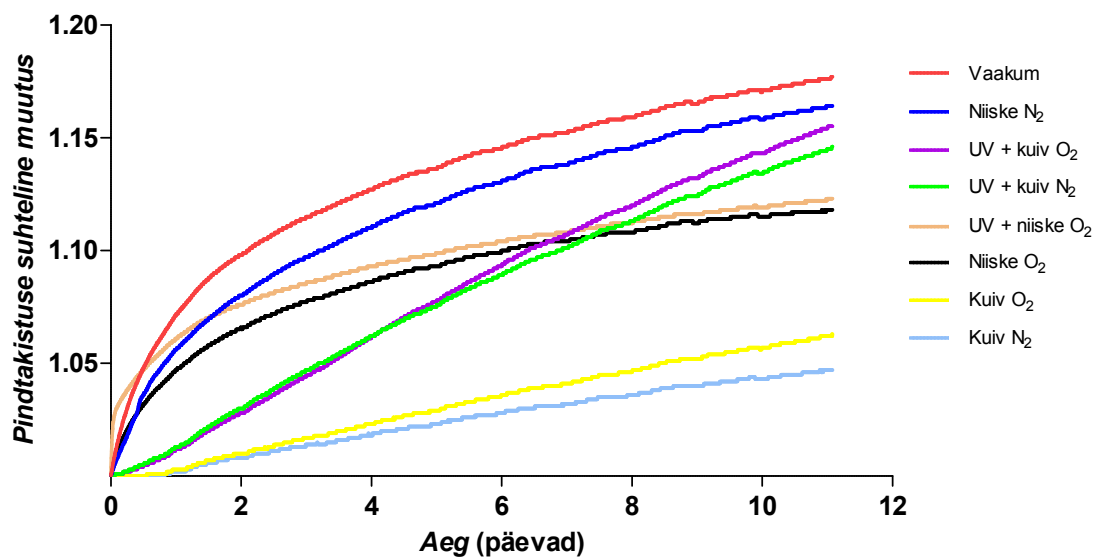
Joonis 13. Pesemise mõju erineva reaktsiooniaja jooksul valmistatud kiledele.

Suure takistuse languse põhjuseks kile pesemise käigus on tõenäoliselt struktuuriline muutus, mis toimub pesemise käigus. On teada, et PEDOT moodustub kilesse algselt noodulitena, mida ümbritseb reageerimata oksüdeerija, polümerisatsiooni kõrvalproduktid ja muu isoleeriv materjal. Elektroodide vahel peab sellisel juhul esinema vähe juhtivusteid. Hilisema kile kasvu käigus võivad noodulid omavahel rohkem kokku puutuda ning anda paremini juhtiva struktuuri üle kogu oksüdeerija kile. Mittejuhtiva materjali välja pesemine võib lühikeste reaktsiooniaegadega valmistatud kilede puhul põhjustada PEDOTi noodulite paremat omavahelist kokkupuudet. Ühtlasi on võimalik, et mittejuhtiv materjal põhjustab sellises olukorras kõrget kontakttakistust ITO elektroodide ja PEDOTi kile vahel, mis pesuga elimineeritakse. Nõnda saadakse pesemise järgselt suurem arv juhtivusteid kui pesemata polümeeri puhul. Samas, kui polümerisatsiooni käigus on juba moodustunud ühelt elektroodilt teisele ulatuv hästi ühendatud polümeerne struktuur, siis ei mõjuta pesemine kile takistust enam nii palju. Pesemise käigus toimuva takistuse väikese tõusu põhjus pikemalt polümeriseeritud kilede puhul on ebaselge, ent võib olla seotud PEDOTi kiles esineva hästi ühendatud noodulite struktuuri kahjustumisega pesemise käigus.

4.4. Vananemise mõju PEDOTi kiledele

Kilede stabiilsust erinevates keskkondades kujutab *joonis 14*, millel on esitatud pindtakistuse muutus katse vältel kile algse pindtakistuse suhtes (st. mitu korda on pindtakistus mingil ajahetkel suurem sama kile esialgsest pindtakistusest). Nii PEDOTi kile takistus kuivas hapnikus kui ka kuivas lämmastikus tõusis ajas sarnaselt. Niiskes lämmastikus ja hapnikus oli täheldatav kiire takistuse tõus esimeste päevade jooksul, millele järgnes stabiilsem faas kuivade keskkondadega võrreldavate tõusudega. Niiske lämmastiku puhul oli kile takistuse kasv mõnevõrra suurem kui niiske hapniku puhul. Veeaurul on seega PEDOTi kilede stabiilsust vähendav efekt. Eraldiseisvas eksperimendis pesti samaaegselt polümeriseeritud PEDOTi kilesid nii veega kui ka metanooliga ning täheldati, et veega pesemine andis 34% kõrgema pindtakistusega kile, mis kinnitab veelgi vee juhtivust halvendavat mõju. Antud katsetega kooskõlas olevat niiskusest tingitud erijuhtivuse langust esimese nädala jooksul enne suurema stabiilsusega perioodi on varem täheldanud Madl jt. [40]. UV-kiiritatud kilede puhul oli märgatav kiire takistuse tõus nii kuivas lämmastikus kui ka hapnikus. Nõnda saab järeldada, et kilede pindtakistuse stabiilsus ei sõltu nende hoidmisest hapniku või lämmastiku atmosfääris kasutatud keskkondade puhul. Samas ei saa nende andmete põhjal välistada hapniku osalemist polümeeri UV-indutseeritud degradeerumises, sest kiled olid valmistatud atmosfääritingimustes ja ei pruukinud seetõttu olla täielikult hapnikuvabad ka antud vananemiskatsetes. On teada, et polü- ja oligotiofeenide kiledes esineb märkimisväärselt aeglane hapniku difusioon ja tasakaalu saavutamine hapnikuga [42]. Ühtlasi võttis *joonisel 14*

esitatud andmete järgi mitmeid päevi aega ka tasakaalu saavutamine õhust pärineva veeauruga, mis näitab, et kuigi kasutatud kiled on õhukesed (~40 nm paksused), ilmnevad siiski gaasiliste keskkondade poolt põhjustatud muutused juhtivuses aeglaselt.



Joonis 14. Kilede vananemisel erinevates keskkondades ilmnev pindtakistuse kasv kordades esialgse väärtuse suhtes.

Niiskes hapnikus hoitud UV-kiiritatud kile stabiilsus oli väga sarnane niiskes hapnikus hoitud kiiritamata kile stabiilsusega. See võib näidata, et niiskes keskkonnas hoidmine kaitseb UV-kiirguse polümeeri kahjustava mõju eest. Antud efekti võivad põhjustada polümeeri keemilisest kahjustamisest osa võtvate ergastatud olekus vaheühendite lühemad eluead, mis on tingitud vaheühendite interaktsioonidest kiles leiduvate vee molekulidega. Näiteks on püsivaima singletse hapniku energaetiliselt madalaima oleku $^1\Delta_g$ eluiga gaasifaasis millisekundites, ent vesilahustes mikrosekundites [43].

Vaakumi poolt põhjustatud efekt sarnanes niiskete gaaside poolt tingitud takistuse tõusule. Nii niiskete gaaside kui ka vaakumi poolt põhjustatud pindtakistuse muutuse kõverate kujud viitavad protsesside toimumisele kiles, mis lähenevad pärast esimesi päevi antud keskkonnas tasakaaluolekule, mille saavutamisel sarnaneb kilede pindtakistuse stabiilsus mainitud keskkondades stabiilsusele kuivades gaasides. Mainitud protsessid on tõenäoliselt seotud kiles leiduva veega või sinna absorbeerunud teiste väikeste molekulidega (nt. hapnik). On teada, et hapnik moodustab polü(3-alküültiofeenide) ja eeldatavasti ka teiste asendusrühmadega polütiofeenidega laenguülekandekomplekse, mis tõstavad polümeeri juhtivust [42].

5. Kokkuvõte

Käesoleva magistritöö raames uuriti VPP protsessi tingimuste mõju valmistatavate PEDOTi kilede omadustele madala pindtakistuse, hea läbilaskvuse ja kõrge erijuhtivusega õhukeste kilede saamiseks. Saavutati pindtakistus $279 \Omega/\text{ruut}$ läbilaskvuse 90% juures lainepikkusel 550 nm. Kõrgeimaks erijuhtivuseks saavutati 1354 S/cm.

Reaktsioonitemperatuuri tõstmise ja reaktsioonaja pikendamise mõju kilede omadustele oli üldjoontes sarnane. Lühikestel reaktsiooniaegadel ning madalatel temperatuuridel esines kilede aeglane kasv, temperatuuri ja reaktsioonaja kasv tõi kaasa kile kiirema kasvu perioodi, ent antud parameetrite edasise suurendamisega kaasnes uus aeglase kile kasvu periood. Lühemad reaktsioonajad ning madalamad temperatuurid võimaldasid saavutada kõrgemaid erijuhtivusi, ent pindtakistused jäid sealjuures kõrgeks. Pikemad polümerisatsioonajad ning kõrgemad temperatuurid tõid kaasa madalamad pindtakistused, ent ka veidi madalamad erijuhtivused ning oluliselt madalamad läbilaskvused. Veelgi pikematel reaktsiooniaegadel ning kõrgematel temperatuuridel kasvas ka kilede pindtakistus. Oluliseks teguriks kilede omaduste seisukohast osutus ka veeaur: madalad RH väärtused viisid õhemate ja halvemate erijuhtivustega PEDOTi kilede moodustumiseni.

Esmakordselt mõõdeti VPP käigus kasvavate PEDOTi kilede takistust, kasutades uutset meetodit, milles PEDOTi kiled valmistati ITO elektroodide vahele. Tuvastati, et takistuse languse algus kasvu vältel ilmneb esimesena kontsentreeritumatest lahustest valmistatud kilede puhul. Antud meetodi abil määrati ka kilede takistuse muutust metanooliga pesemise mõjul ning kilede juhtivuse stabiilsust erinevates gaasikeskkondades. ITO elektroodide abil mõõdetud pestud kilede takistus oli võrreldav nelipunktsondi andmetest saadud pindtakistuse väärtusega. Täheldati, et metanooliga pesemise käigus langeb varases kasvuetapis olevate kilede takistus mitmeid suurusjärke. See seostati struktuuriliste muutustega, mis toimuvad noodulite parema kokkupuute saavutamisel mittejuhtiva materjali välja pesemisel. Määrati, et kuivades keskkondades on kilede pindtakistuse stabiilsus märkimisväärselt suurem kui niisketes keskkondades. UV-kiirgus kiirendas oluliselt kilede juhtivate omaduste halvenemist. Vaakum omas kilede stabiilsusele sarnast mõju niiskete keskkondadega.

Growth and stability of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films prepared by base-inhibited vapor phase polymerization

Jörgen Metsik

6. Summary

Highly conductive (up to 1354 S/cm) and transparent (90% transmittance at 550 nm at a sheet resistance of 279 Ω /sq) PEDOT films were prepared using base-inhibited vapor phase polymerization at atmospheric pressure. The influence of reaction conditions, such as temperature and growth time, on the stages of film formation was investigated to achieve optimal sheet resistance and optical transmittance for practical applications. Both higher temperatures and longer polymerization times resulted in similar changes in film thickness and electrical conductivity. Initial slow growth of a PEDOT film was followed by a period of rapid growth and a final period of slow growth. Before the rapid growth, PEDOT films had high electrical conductivities and transmittances, but due to small thicknesses, the sheet resistance values were high. Following the rapid growth phase, films exhibited low sheet resistance values, lower transmittances and slightly lower electrical conductivities. The films obtained in the final stage of film formation had inferior properties characterized not only by significantly lower conductivities but also by higher sheet resistances and slightly poorer transmittances.

A method based on ITO electrodes, which has not been previously employed for monitoring PEDOT growth, was used for *in situ* measurement of resistance to characterize the effects of the reaction chamber RH and the amount of oxidant on the PEDOT film growth process, as well as the influence of washing the PEDOT composite film with methanol following polymerization. Low humidity exerted a detrimental effect on film growth and conductivity. Washing the composite film in the early stages of film formation resulted in a large decrease in sheet resistance, which suggested that a large structural change occurs upon washing the PEDOT composite film. The PEDOT film stability in various gaseous environments was also investigated using *in situ* measurements of sheet resistance. Humid environments, vacuum and UV illumination increased the sheet resistance of the PEDOT films to the greatest extent.

7. Tänuavaldused

Töö autor tänab juhendajaid Uno Mäeorgu ja Martin Timuskit abi ja suunamise eest töö teostamisel. Martin Timuskile kuulub ka tänu kiledega sooritatud AFMi mõõtmiste, substraatide valmistamise ning mitmekülgse töö eksperimentaalse poolega seonduva abi eest. Autor tänab Silver Leinbergi süsteemi koostamise ning programmeerimise eest ITO elektroodidega kilede takistuse mõõtmiseks ja AFMi ning läbilaskvuse mõõtmiste teostamise eest. Ühtlasi soovib autor tänada Kadri Savi täpsete paranduskordajate leidmise eest pindtakistuse arvutamiseks nelipunktsondi andmete põhjal ning läbilaskvuse mõõtmiste eest, samuti Aigi Salundit SiO₂/TiO₂ kilede valmistamise eest. Autor tänab Kristjan Saali, Rünno Lõhmust ja Ilmar Kinki, tänu kellele on antud projekt võimalikuks osutunud.

Autor tänab: Eesti Nanotehnoloogiate Arenduskeskus, Eesti Teadusfondi grantid nr. 8794 ja 8428, teaduse tippkeskus „Mesosüsteemid”, Eesti Haridus- ja Teadusministeerium (sihtfinantseeritud teemad nr. 0180032s12 ja IUT2-25) ning Euroopa Regionaalarengu Fondi projekt („IRGLASS” 3.2.1101.12-0027).

8. Kasutatud kirjandus

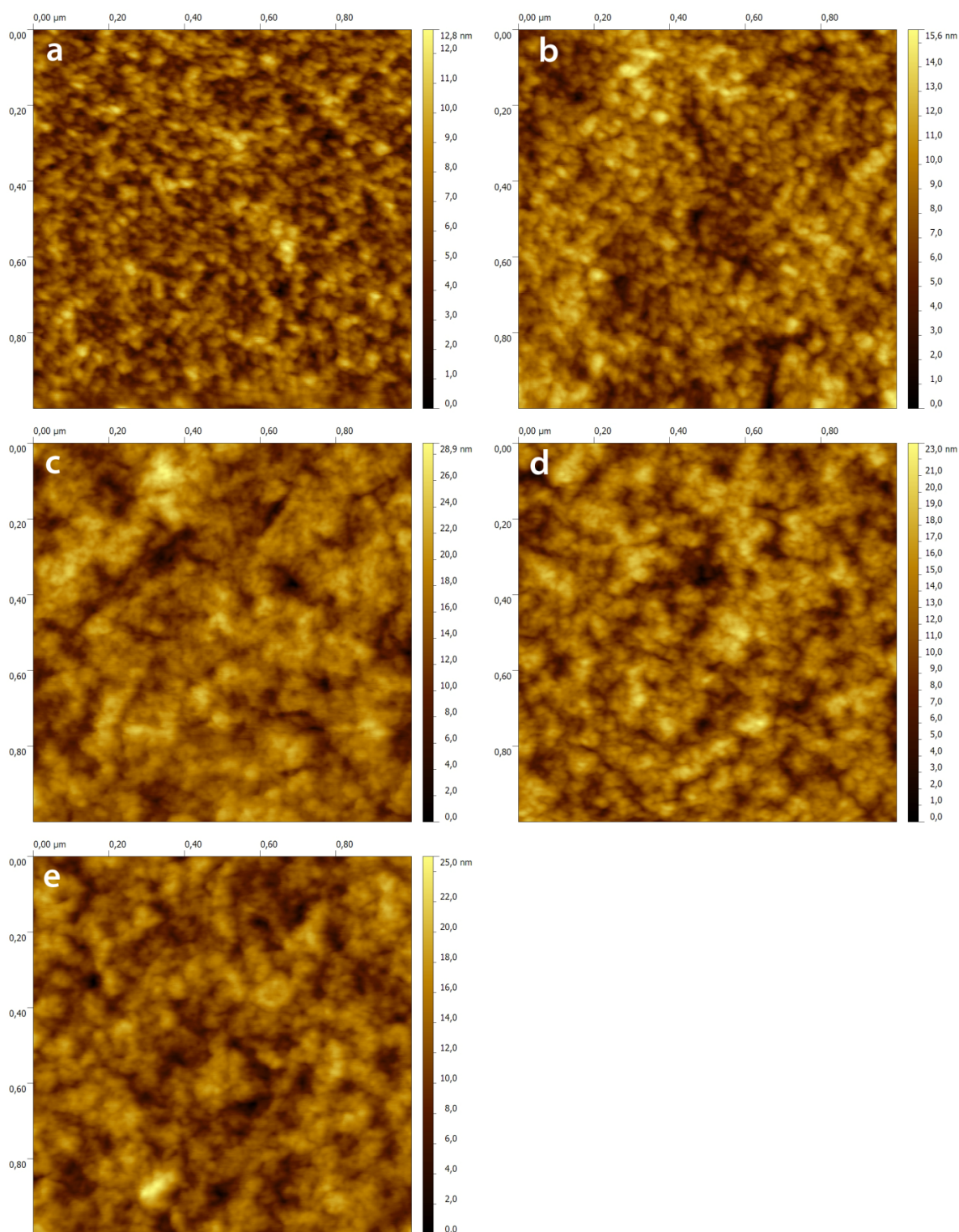
1. Badre, C.; Marquant, L.; Alsayed, A. M.; Hough, L. A. Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2723-2727.
2. Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
3. Arshak, K.; Velusamy, V.; Korostynska, O.; Oliwa-Stasiak, K.; Adley, C. Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection. *IEEE Sens. J.* **2009**, *9*, 1942-1951.
4. Dubey, N.; Leclerc, M. Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2011**, *49*, 467-475.
5. Kirchmeyer, S.; Reuter, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077-2088.
6. Kim, Y. H.; Sachse, C.; Machala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1076-1081.
7. Kim, J.-Y.; Woo, H.-Y.; Baek, J.-W.; Kim, T.-W.; Song, E.-A.; Park, S.-C.; Ihm, D.-W. Polymer-dispersed liquid crystal devices using highly conducting polymers as electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 183301/1-183301/3.
8. Levermore, P. A.; Chen, L.; Wang, X.; Das, R.; Bradley D. D. C. Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films by Vapor Phase Polymerization for Application in Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2379-2385.
9. Frackowiak, E.; Khomenko, V.; Jurewicz, K.; Lota, K.; Béguin, F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 413-418.
10. Bäcklund, T. G.; Sandberg, H. G. O.; Österbacka, R.; Stubb, H.; Mäkelä, T.; Jussila, S. Towards all-polymer field-effect transistors with solution processable materials. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 87-91.
11. Ali, M. A.; Kim, H. H.; Jeong, K. H.; Soh, H. S.; Nam, H. S.; Lee, J. G.; Lee, E. G. Application of tosylate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) films into bottom contact pentacene organic thin film transistors. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6315-6319.

12. Hilder, M.; Winther-Jensen, B.; Clark, N. B. Paper-based, printed zinc-air battery. *J. Power Sources* **2009**, *194*, 1135-1141.
13. Fabretto, M.; Autere, J.-P.; Hoglinger, D.; Field, S.; Murphy, P. Vacuum vapour phase polymerised poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films for use in large-scale electrochromic devices. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 2544-2549.
14. Wang, Y.; Jia, W.; Strout, T.; Ding, Y.; Lei, Y. Preparation, Characterization and Sensitive Gas Sensing of Conductive Core-sheath TiO₂-PEDOT Nanocables. *Sensors* **2009**, *9*, 6752-6763.
15. Kros, A.; van Hövell, S. W. F. M.; Sommerdijk, N. A. J. M.; Nolte, R. J. M. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Based Glucose Biosensors. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1555-1557.
16. Lock, J. P.; Im, S. G.; Gleason, K. K. Oxidative Chemical Vapor Deposition of Electrically Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5326-5329.
17. Fabretto, M.; Zuber, K.; Hall, C.; Murphy, P. High Conductivity PEDOT Using Humidity Facilitated Vacuum Vapour Phase Polymerisation. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1403-1409.
18. Zuber, K.; Fabretto, M.; Hall, C.; Murphy, P. Improved PEDOT Conductivity via Suppression of Crystallite Formation in Fe(III) Tosylate During Vapor Phase Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1503-1508.
19. Kim, J.; Kim, E.; Won, Y.; Lee, H.; Suh, K. The preparation and characteristics of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin film by vapor-phase polymerization. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 485-489.
20. Winther-Jensen, B.; West, K. Vapor-Phase Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene: A Route to Highly Conducting Polymer Surface Layers. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4538-4543.
21. Winther-Jensen, B.; Chen, J.; West, K.; Wallace, G. Vapor Phase Polymerization of Pyrrole and Thiophene Using Iron(III) Sulfonates as Oxidizing Agents. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5930-5935.
22. Winther-Jensen, B.; Breiby, D. W.; West, K. Base inhibited oxidative polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene with iron(III)tosylate. *Synth. Met.* **2005**, *152*, 1-4.
23. Winther-Jensen, B.; Forsyth, M.; West, K.; Andreasen, J. W.; Bayley, P.; Pas, S.; MacFarlane, D. R. Order-disorder transitions in poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Polymer* **2008**, *49*, 481-487.
24. Pang, I.; Kim, S.; Lee, J. Di- and tri-aminosilane SAM-assisted patterning of highly pure poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofilms robustly adhered to silicon oxide substrate. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9426-9431.

25. Kim, S.; Pang, I.; Lee, J. Aminosilane SAM-Assisted Patterning of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilm Robustly Adhered to SiO₂ Substrate. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1574-1580.
26. Im, S. G.; Yoo, P. J.; Hammond, P. T.; Gleason, K. K. Grafted Conducting Polymer Films for Nano-patterning onto Various Organic and Inorganic Substrates by Oxidative Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2863-2867.
27. Truong, T. L.; Kim, D.-O.; Lee, Y.; Lee, T.-W.; Park, J. J.; Pu, L.; Nam, J.-D. Surface smoothness and conductivity control of vapor-phase polymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin coating for flexible optoelectronic applications. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 6020-6027.
28. Ali, M. A.; Kim, H.; Lee, C.; Nam, H.; Lee, J. Effects of iron(III) p-toluenesulfonate hexahydrate oxidant on the growth of conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) nanofilms by vapor phase polymerization. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1347-1352.
29. Kim, J.-Y.; Kwon, M.-H.; Min, Y.-K.; Kwon, S.; Ihm, D.-W. Self-Assembly and Crystalline Growth of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanofilms. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3501-3506.
30. Kim, T.-W.; Woo, H.-Y.; Jung, W.-G.; Ihm, D.-W.; Kim, J.-Y. On the mechanism of conductivity enhancement in plasma-treated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 4147-4151.
31. Fabretto, M.; Zuber, K.; Jariego-Moncunill, C.; Murphy, P. Measurement Protocols for Reporting PEDOT Thin Film Conductivity and Optical Transmission: A Critical Survey. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2173-2180.
32. Winther-Jensen, B.; Knecht, T.; Ong, C.; Vongsvivut, J.; Clark, N. Inhomogeneity Effects in Vapor Phase Polymerized PEDOT: A Tool to Influence Conductivity. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 185-189.
33. Fabretto, M.; Müller, M.; Zuber, K.; Murphy, P. Influence of PEG-*ran*-PPG Surfactant on Vapour Phase Polymerised PEDOT Thin Films. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1846-1851.
34. Fabretto, M.; Müller, M.; Hall, C.; Murphy, P.; Short, R. D.; Griesser, H. J. In-situ QCM-D analysis reveals four distinct stages during vapor phase polymerization of PEDOT thin films. *Polymer* **2010**, *51*, 1737-1743.
35. Fabretto, M.; Jariego-Moncunill, C.; Autere, J.-P.; Michelmore, A.; Short, R. D.; Murphy, P. High conductivity PEDOT resulting from glycol/oxidant complex and glycol/polymer intercalation during vacuum vapour phase polymerisation. *Polymer* **2011**, *52*, 1725-1730.

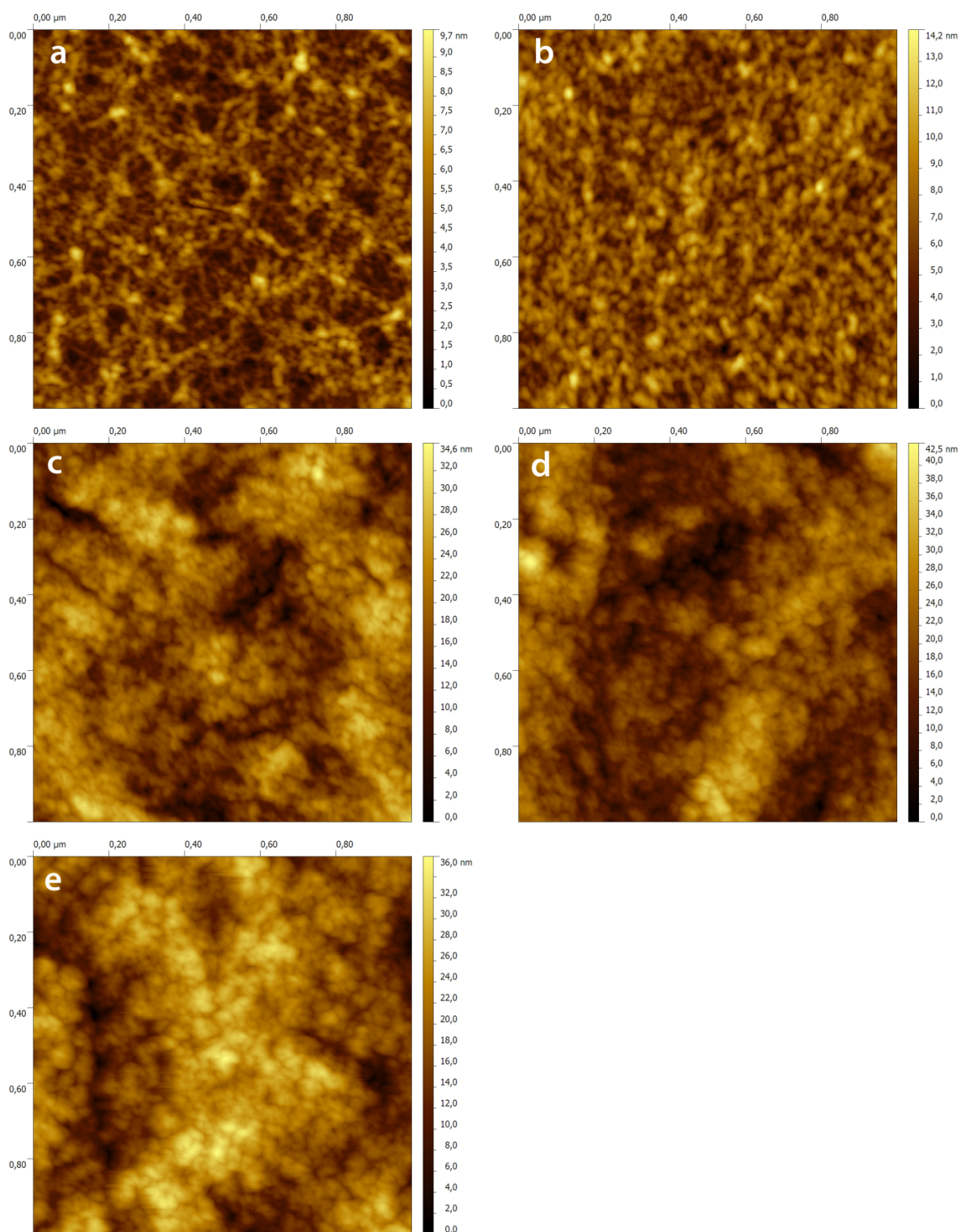
36. Evans, D.; Fabretto, M.; Mueller, M.; Zuber, K.; Short, R.; Murphy, P. Structure-directed growth of high conductivity PEDOT from liquid-like oxidant layers during vacuum vapor phase polymerization. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 14889-14895.
37. Fabretto, M. V.; Evans, D. R.; Mueller, M.; Zuber, K.; Hojati-Talemi, P.; Short, R. D.; Wallace, G. G.; Murphy, P. J. Polymeric Material with Metal-Like Conductivity for Next Generation Organic Electronic Devices. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3998-4003.
38. Marciniak, S.; Crispin, X.; Uvdal, K.; Trzcinski, M.; Birgersson, J.; Groenendaal, L.; Louwet, F.; Salaneck, W. R. Light induced damage in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives studied by photoelectron spectroscopy. *Synth. Met.* **2004**, *141*, 67-73.
39. Winther-Jensen, B.; West, K.; Stability of highly conductive poly-3,4-ethylene-dioxythiophene. *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 479-483.
40. Madl, C. M.; Kariuki, P. N.; Gendron, J.; Piper, L. F. J.; Jones Jr., W. E. Vapor phase polymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on flexible substrates for enhanced transparent electrodes. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 1159-1165.
41. Logan, M. A. Sheet Resistivity Measurements On Rectangular Surfaces – General Solution for Four Point Probe Conversion Factors. *Bell Syst. Tech. J.* **1967**, *46*, 2277-2322.
42. Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holdcroft, S. Interaction of Oxygen with Conjugated Polymers: Charge Transfer Complex Formation with Poly(3-alkylthiophenes). *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518-4524.
43. Jockusch, S.; Turro, N. J.; Thompson, E. K.; Gouterman, M.; Callis, J. B.; Khalil, G. E. Singlet molecular oxygen by direct excitation. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 235-239.

Lisa 1



AFMi abil saadud kujutised I temperatuuriseerias omandatud kiledest, mis valmistati kuumutusplaadi temperatuuril a) 50 °C, b) 60 °C, c) 70 °C, d) 80 °C ja e) 90 °C. Ruutkeskmised karedused olid järgnevad: a) 1,55 nm, b) 2,04 nm, c) 3,50 nm, d) 2,90 nm ja e) 2,96 nm.

Lisa 2



AFMi abil saadud kujutised I reaktsiooniaja varieerimise seerias omandatud kiledest, mis valmistati reaktsiooniaegadel a) 15 min, b) 30 min, c) 45 min, d) 1 tund ja e) 1 tund ja 15 min. Ruutkeskmised karedused olid järgnevad: a) 1,21 nm, b) 1,60 nm, c) 5,06 nm, d) 5,99 nm ja e) 5,65 nm.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks

Mina _____ Jõrgen Metsik _____
(*autori nimi*)
(sünnikuupäev: _____ 25.02.1989 _____)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Gaasifaasilisel polümeerisatsioonil valmistatud kõrge juhtivusega polü(3,4-etüleen-
dioksütiofeeni) kilede kasv ja stabiilsus _____,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____ Uno Mäeorg, Martin Timusk _____,
(*juhendaja nimi*)

reprodutseerimiseks säilitamise, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigus jääb alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **22.05.2013**